UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. So45
Accession no. 37203

LIBRARY
UNIV. OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer

Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. R. Abegg-Breslau, Prof. Dr. E. Baur-München, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Dr. K. Drucker-Leipzig, Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königlichen Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. W. Herz-Breslau, Prof. Dr. J. H. van t'Hoff-Berlin, Prof. Freih. H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-München, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudorf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. E. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

XII. BAND.

MIT 67 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1908.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Auxochrome. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann, Stuttgart 1

Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. Carl G. Schwalbe, Darmstadt . . 113

Die Entwicklung der Leuchtgaserzeugung seit 1890. Von Dr. W. Bertelsmann, Tegel bei Berlin. Mit 38 Abbildungen 231

Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von Prof. Dr. D. Vorländer, Halle a./S. Mit 28 Abbildungen 321

Elektrochemie der nichtwäßrigen Lösungen. Von Prof. Dr. G. Carrara, Mailand. Uebersetzt von Prof. Dr. Kurt Arndt, Charlottenburg . 403

Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832 bis 1840. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt, Senator, Helsingfors. Mit 1 Abbildung 447

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
Boston Public Library

Die Auxochrome.

Von

Prof. Dr. **Hugo Kauffmann**, Stuttgart.

Einleitung.

Die organischen Verbindungen verdanken erfahrungsgemäß ihre charakteristischen Merkmale dem Vorhandensein gewisser Atomgruppen. Unter der großen Anzahl dieser Gruppen sind es vorzugsweise zwei, die den Stoffen, denen sie innewohnen, ein spezifisches Gepräge aufdrücken, nämlich die Amino- und die Hydroxylgruppe. Während die erstere die Stoffe zu Basen stempelt, vermag die letztere saure Eigenschaften zu erwecken. Beide Gruppen verleihen die Fähigkeit zur Salzbildung, die Aminogruppe dadurch, daß der Stickstoff von der drei- in die fünfwertige Form überzugehen und Säure zu addieren vermag und die Hydroxylgruppe dadurch, daß ihr Wasserstoffatom durch Metalle ersetzbar ist. Die Natur des Molekülrestes, mit dem diese Gruppen verbunden sind, ist von ausschlaggebendem Einfluß für die jeweilige Befähigung der Gruppen zur Salzbildung. Die Abstufungen, die uns bei der Aminogruppe (NH_2) begegnen, erstrecken sich von den verhältnismäßig stark basischen aliphatischen Aminen bis zu den extrem schwach basischen Säureamiden, während anderseits die Unterschiede bei der Hydroxylgruppe (OH) von den nicht sauren Alkoholen bis zu den stark sauren Karbonsäuren führen.

So offenkundig es nun ist, daß der Molekülrest unseren Gruppen ihren Wirkungsgrad vorzuschreiben vermag, ebenso sicher ist zu erwarten, daß er umgekehrt seinerseits von den Gruppen Beeinflussungen erleidet. Die Stoffe der Fettreihe geben uns darüber noch wenig Aufschluß, doch umso bessere Wegweiser liefern uns Verbindungen der aromatischen Reihe. Beweisen lassen sich diese Beeinflussungen durch die wechselnde Reaktionsfähigkeit des Restes, in vielen Fällen noch augenscheinlicher durch rein äußerliche physikalische Eigenschaften. Ins Auge springend ist der Wechsel der Farbe. Klassische Beispiele

dieser Art bieten uns einige Nitrokörper. Während das Nitrobenzol schwach gelblich oder farblos erscheint, sind seine Amino- und Hydroxylderivate durch gelbe bis rote Färbungen ausgezeichnet.

Es ist daraus ersichtlich, daß die NH_2- und OH-Gruppe zur Farbe verhelfen und sie verstärken können, und darum sind diese Gruppen im Jahr 1888 von Witt[1]) als Auxochrome bezeichnet worden. Da diese Gruppen außer zur Farbe noch vielfach zur Fluoreszenz führen, so haben ihnen Francesconi und Bargellini[2]) auch die Bezeichnung Auxoflor gegeben. Weder die Benennung Auxochrom noch Auxoflor nimmt genügend Rücksicht auf die spezifischen Eigentümlichkeiten der Gruppen; denn es gibt Fälle, in denen die Gruppen versagen oder gar hemmen. Näheres hierüber findet sich in der Besprechung des Verteilungssatzes und der Inversion der Auxochrome.

Um durch die Schaffung neuer Namen nicht unnötigerweise Schwierigkeiten hereinzutragen, halten wir es für besser, vorläufig bei dem nun einmal eingebürgerten Ausdruck „Auxochrom" zu verharren. Wir gebrauchen also das Wort nicht in seinem ursprünglichen, enger begrenzten Sinne, sondern legen in den Begriff unsere erweiterte Auffassung hinein, die den Inhalt unseres Vortrags bilden soll.

Erster Abschnitt.

Kennzeichnung der Auxochrome durch ihre Wirkung auf die Farbe.

Da alle unsere Erfahrungen über die charakteristischen Wirkungen der Auxochrome in erster Linie an die Tatsachen der Farbenchemie anknüpfen, so müssen wir über diese Tatsachen eine möglichst umfassende Uebersicht zu gewinnen suchen. Erst dann, wenn wir mit den wesentlichen Eigentümlichkeiten, die die Auxochrome in dem Gebiet der Farbenchemie aufweisen, vertraut sind, können wir weitere Ausschau nach neuen Regelmäßigkeiten in neuen Gebieten halten.

Stoffe, die farblos sind, jedoch durch den Eintritt eines Auxochroms in farbige Verbindungen übergehen, nennt die Farbenchemie Chromogene[3]). In weiterem Sinne belegt sie auch viele farbige

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 325 [1888].

[2]) Rend. della R. Accad. dei Lincei **15**, 188 [1906].

[3]) Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution. — Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (herausgegeben von Prof. Dr.

Stoffe mit dieser Bezeichnung; dann nämlich, wenn die Einführung des Auxochroms eine Vertiefung oder Verstärkung der schon bestehenden Farbe herbeizuführen vermag. Die Chromogene sind in weitaus überwiegender Mehrzahl Benzolderivate, und so ist es begründet, daß wir die wichtigsten Gesichtspunkte nur an Verbindungen der aromatischen Reihe ableiten werden.

I. Die Aminogruppe.

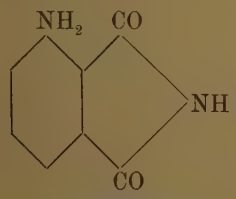
1. Die Aminogruppe ist ein sehr kräftiges Auxochrom, das bei direkter Verkettung mit Benzolringen in zahlreichen Fällen seine Wirkung in vollem Grad entfaltet. Eine Reihe von typischen Beispielen, bei welchen durch den Eintritt des Auxochroms die Farbe erst geweckt wird, seien im folgenden aufgezählt.

Nitrobenzol $NO_2 . C_6H_5$ ist höchstens ganz schwach gelblich, die Nitraniline $NO_2 . C_6H_4 . NH_2$ dagegen besitzen intensive Farben und sind gelb bis orangegelb.

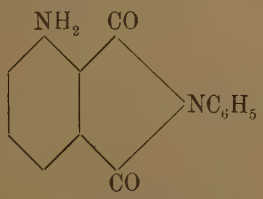
Terephtalsäure $(COOH)_2C_6H_4$ ist weiß, Aminoterephtalsäure $(COOH)_2C_6H_3NH_2$ dagegen zitronengelb [1]). Der p-Diaminoterephtalsäureester kristallisiert in chromroten oder in gelben Nadeln [2]), während der Terephtalsäureester völlig farblos ist.

Pyromellithsäureester $(COOC_2H_5)_4C_6H_2$ ist farblos, sein Diaminoderivat bildet rote Kristalle [3]).

Phtalimid und Phtalanil sind beides weiße Substanzen, Aminophtalimid und Aminophtalanil hingegen gelbe Körper [4]).



Aminophtalimid



Aminophtalanil.

Felix B. Ahrens) Bd. IX, S. 25 [1904]. — Witt, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 522 [1876].

[1]) Ahrens, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1634 [1886]. — Warren de la Rue u. Müller, Ann. d. Chem. **121**, 91 [1862].

[2]) v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 430 [1886].

[3]) Nef, Ann. d. Chem. **237**, 25 [1887].

[4]) H. Kauffmann u. Beisswenger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2496 [1903]; **37**, 2610 [1904].

Sowohl die Zimtsäure $C_6H_5—CH = CH—COOH$ wie ihre Ester sind ohne Farbe, die o-Aminoderivate dagegen sind gelb.

Cinnamenylacrylsäure $C_6H_5—CH=CH—CH=CH—COOH$ bildet weiße Blättchen, das o-Aminoderivat gelbe Nadeln [1]).

Benzophenon $C_6H_5 . CO . C_6H_5$, das selbst noch ohne Farbe ist, liefert im o-Aminobenzophenon eine gelbe Verbindung [2]).

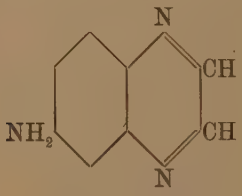
Stilben $C_6H_5—CH = CH—C_6H_5$ kristallisiert in farblosen Tafeln, während o-o'-Diaminostilben goldglänzende Prismen [3]) bildet.

Anthracen, obgleich farblos, geht durch die Einführung von Aminogruppen in die gelben Anthramine über.

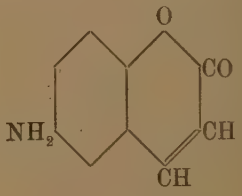
Anthracen.

Chinoxalin bildet weiße, 3-Aminochinoxalin dagegen gelbe Kristalle [4]).

Cumarin ist farblos; 6-Aminocumarin kristallisiert in strohgelben Nadeln [5]).



3-Aminochinoxalin



6-Aminocumarin.

2. Während in den genannten Beispielen nur von farblosen Chromogenen die Rede ist, gelangen im nachstehenden auch farbige zur Aufzählung. Die Wirkung des Auxochroms zeigt sich in der Vertiefung der Farbe, welche sich von Gelb über Orange nach Rot und, in komplizierteren Fällen, weiter noch nach Violett, Blau und Grün verschiebt.

---

[1]) Diehl u. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2324, 2333 [1885].

[2]) Graebe u. Ullmann, Ann. d. Chem. **291**, 8 [1896].

[3]) Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2872 [1888]. — J. Thiele u. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1411 [1895].

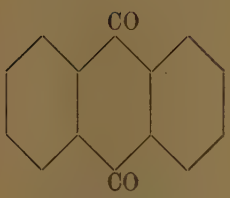
[4]) Hinsberg, Ann. d. Chem. **237**, 346 [1887].

[5]) Morgan u. Micklethwait, Journ. chem. Soc. **85**, 1230 [1904].

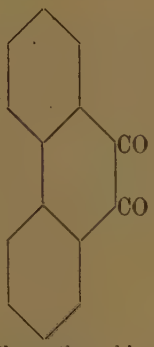
Anthrachinon ist gelb, β-Aminoanthrachinon rot [1]).

Phenanthrenchinon kristallisiert in orangegelben Nadeln, das 2-Aminoderivat in schwarzvioletten und das 3-Aminoderivat in kupferroten [2]).

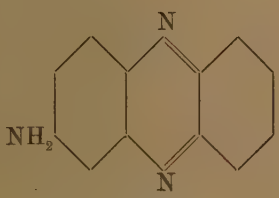
Phenazin bildet gelbe Nadeln, Aminophenazin dagegen rote [3]).



Anthrachinon



Phenanthrenchinon



Aminophenazin.

3. Eine große Anzahl anderer, zum Teil wirksamerer Auxochrome leiten sich auf dem Wege der Substitution von der Aminogruppe ab. Unter ihnen ist die wichtigste und die am häufigsten angetroffene die Dimethylamino-Gruppe $N(CH_3)_2$. Die Einführung dieser Gruppe in die oben aufgezählten Chromogene ruft in analoger Weise, meist sogar noch in höherem Maße wie der Eintritt des einfachen, nicht substituierten Auxochroms eine Vertiefung und Verstärkung der Farbe hervor. Um nicht noch einmal die gleichen Chromogene anführen zu müssen, sei die Wirkungsweise der Dimethylaminogruppe an andersartigen Verbindungen erläutert.

Benzalmalonitril $C_6H_5CH = C(CN)_2$ kristallisiert in weißen Nadeln [4]), p-Dimethylaminobenzalmalonitril in intensiv orangefarbenen [5]).

Benzalaceton $C_6H_5CH = CHCOCH_3$ ist soviel wie farblos, p-Dimethylaminobenzalaceton kristallisiert aus Alkohol in orangegelben Spießen, aus Ligroin in hellgelben Blättchen [6]).

---

[1]) v. Perger, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1567 [1879]. — Liebermann, Ann. d. Chem. **212**, 61 [1882].

[2]) Werner, Ann. d. Chem. **321**, 338 [1902].

[3]) O. Fischer u. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 357 [1889].

[4]) Heuck, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2253 [1895].

[5]) W. Walter, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1320 [1902].

[6]) F. Sachs u. Lewin, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3569 [1902]. — Rupe u. Siebel, Zeitschr. f. Farbenindustrie **5**, 301 [1906].

Benzalacetophenon $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$ bildet hellgelbe Prismen, sein p-Dimethylaminoderivat gelbe Kristalle [1]).

Dibenzalaceton $C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5$ hat die Gestalt von farblosen oder schwachgelben Tafeln, das p-Tetramethyldiaminodibenzalaceton die von dunkelgelb bis orangefarbenen Blättchen [1]).

Benzylidenanilin $C_6H_5CH=NC_6H_5$ ist gelblich und nahezu farblos, Benzyliden-p-aminodimethylanilin $C_6H_5CH=NC_6H_4N(CH_3)_2$ ist gelb [2]).

Die Aminogruppe bewahrt ihren auxochromen Charakter auch dann, wenn nur ein einziges Methyl, und ferner, auch wenn andere Alphyle oder Aryle in sie eingeführt sind; in der Regel verstärkt die Substitution die Wirksamkeit. Von derartigen Auxochromen sind folgende zu nennen: $NH(CH_3)$, $N(C_2H_5)_2$, $NH(C_6H_5)$, $N(CH_3)(C_6H_5)$.

Die Tatsache, daß die Wasserstoffatome der Aminogruppe unbeschadet durch andere Reste ersetzt werden können, beweist mit völliger Klarheit, daß in erster Linie die Ursache des auxochromen Verhaltens im Stickstoffatom selbst zu suchen ist.

4. Entgegengesetzt den Kohlenwasserstoffresten wirken die Säureradikale; denn Acylierung der Aminogruppe schwächt den auxochromen Charakter in hohem Grade. Zahlreiche Acetyl- und Benzoylderivate bieten einen sicheren Beleg für diese Erkenntnis; doch üben auch andere Acyle, wie Formyl, denselben hemmenden Effekt aus. Wir schließen aus dem Einfluß der Alkylierung einerseits und dem der Acylierung anderseits, daß die auxochromen Eigenschaften des Stickstoffatoms sowohl eine Steigerung wie eine Herabminderung erfahren können, und daß somit die Wirksamkeit dieses Atoms abhängt von der Natur der mit ihm verbundenen anderen Atome oder Gruppen. Folgende Beispiele bestätigen die Hinderung durch Säureradikale:

Die Nitraniline sind intensiv gelb bis orangefarben; doch bilden sowohl ihre Acetyl- wie ihre Benzoylderivate fast weiße, gelbstichig nüancierte Kristalle.

Diaminopyromellithsäureäthylester kristallisiert in tief feuerroten Prismen, sein Diacetylderivat in farblosen Tafeln [3]).

Aminophtalimid ist gelb, sein Acetylderivat farblos. Aminophtalanil verhält sich analog [4]).

o-Aminobenzophenon ist gelb, das Acetylderivat farblos. In

[1]) F. Sachs u. Lewin, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3569 [1902].
[2]) F. Sachs u. M. Goldmann, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3322 [1902].
[3]) Nef, Ann. d. Chem. **237**, 27 [1887].
[4]) H. Kauffmann u. Beisswenger, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2610 [1904].

gleicher Weise verschwindet die Farbe beim Acetylieren des o . o'- und des o . m'-Diaminobenzophenons [1]).

Aminozimtsäure ist gelb, sein Benzoylderivat farblos.

o-Aminocinnamenylacrylsäure bildet schöne gelbe Nadeln, das Acetylderivat weiße Täfelchen [2]).

Die Anthramine sind gelb, ihre Acetylderivate farblos.

α-Aminoanthrachinon bildet tiefrote Nadeln, das Acetylderivat dagegen nur orangerote [3]).

6-Aminocumarin ist gelb, trotzdem sind seine Formyl-, Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonylderivate farblos [4]).

5. Während der Ersatz von Wasserstoff durch einwertige Kohlenwasserstoffreste den auxochromen Eigenschaften der Aminogruppe förderlich ist, hat die Einführung eines zweiwertigen Restes gerade das Gegenteil zur Folge. Ein sehr charakteristisches Beispiel dieser Art bieten die Nitraniline $NO_2 . C_6H_4 . NH_2$, die, obgleich intensiv gelb bis orange gefärbt, mit Benzaldehyd nur hellgelbe Benzylidenverbindungen $NO_2 . C_6H_4 . N = CHC_6H_5$ liefern. Durch die Bindung des Benzalrestes hat der Stickstoff seine auxochromen Funktionen völlig eingebüßt, dafür hat er jetzt chromophoren Charakter gewonnen, denn die Azomethingruppe N = CH ist ein verhältnismäßig kräftiges Chromophor. Diese Benzylidenverbindungen der Amine kennzeichnen sich infolgedessen als Chromogene. Werden in sie aufs neue Aminogruppen eingeführt und zwar gleichgültig, ob in den Benzolring des Anilin- oder in den des Aldehydrestes, stets vertieft sich die Farbe ganz beträchtlich.

Die Vernichtung des auxochromen Charakters der Aminogruppe weist darauf hin, daß der Stickstoff seiner Aufgabe als Auxochrom nur dann gerecht werden kann, wenn die drei mit ihm verknüpften Atome oder Gruppen je nur durch eine einzige Valenz gebunden sind.

6. Die Aminogruppe kann auch zyklisch verkettet sein, ohne ihre auxochromen Eigenschaften zu verlieren. Als Belege hierfür seien p- und o-Nitrotetrahydrochinolin genannt, von welchen beiden Substanzen die erste in dunkelgelben, die zweite in leuchtend roten Nadeln kristallisiert [5]):

---

[1]) Bischler u. Barad, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3081 [1892]. — Staedel, Ann. d. Chem. **283**, 171 [1894].

[2]) Diehl u. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2333 [1885].

[3]) Roemer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1791 [1882].

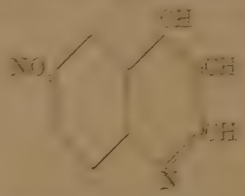
[4]) Morgan u. Micklethwait, Journ. chem. Soc. **85**, 1231 [1904].

[5]) Stoermer u. Dragendorff, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2537 [1898].

p-Nitrotetrahydrochinolin

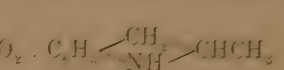
p-Nitrotetrahydrochinolin

Das Stickstoffatom des hydrierten Kernes ist die Quelle der auxochromen Wirkung; es ist nur je einer Valenz an drei verschiedene Atome gebunden: zunächst an ein Wasserstoffatom und dann an zwei Kohlenstoffatome, die ganzen noch Glieder von Kohlenwasserstoffresten sind. Die auxochrome Wirkung verschwindet jedoch augenblicklich, wenn etwa durch Oxydation eine solche Änderung der Struktur eintritt, daß das Stickstoffatom nur an ein benachbartes Atom durch zwei Valenzen gebunden erscheint, wie dies im nicht hydrierten Chinolin der Fall ist. Daher erwarten wir, daß die Nitrochinoline

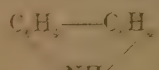


sich nicht mehr durch Farbe auszeichnen, und in der Tat sind die Verbindungen farblos oder fast weiß.

Weitere Belege für die Erhaltung der auxochromen Kraft bei zyklischer Verkettung der Aminogruppen begegnen uns bei den Indolen. So bildet das Nitrohydromethylketol braune, schönen Metallglanz



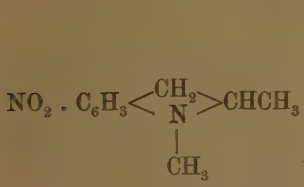
Nitrohydromethylketol



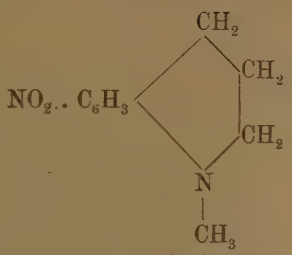
Carbazol

zeigende Nadeln [1], und so sind die Nitroderivate des Carbazols durchweg von gelber Farbe. In allen diesen Fällen ist dem Stickstoff der Gruppe NH eine starke auxochrome Kraft zuzuweisen, die selbstverständlich erhalten bleibt, ja sogar noch gesteigert wird, wenn auch der Imidwasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird. Dies beweist das Nitro-n-methyldihydromethylketol, das in prachtvoll dunkel-

[1] Stoermer u. Dragendorff, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2540 [1893].



Nitro-n-methyldihydromethylketol



Nitrokairolin.

roten Nadeln kristallisiert [1]) und ferner das Nitrokairolin, das ebenfalls rote Nadeln bildet [2]).

7. In sämtlichen angeführten Beispielen, in welchen der Stickstoff das Vermögen besitzt, auxochrom zu wirken, befindet er sich im dreiwertigen Zustand. Wird er etwa infolge von Salzbildung in den fünfwertigen übergeführt, so kommt ihm seine auxochrome Kraft abhanden. Diese Tatsache tritt uns an den einfachsten Verbindungen, also an solchen, die nur einen einzigen Benzolkern und sonst keinen anderen Ring enthalten, klar und unverkennbar entgegen. Die gelben bis orangefarbenen Nitraniline bilden weiße Chlorhydrate und Sulfate. Farblos sind ferner die Salze von Aminoterephtalsäure, Aminozimtsäure, Aminocinnamenylacrylsäure, p-Dimethylaminobenzalaceton.

Die gleiche Tatsache begegnet uns indes auch bei den meisten anderen ringreicheren Aminen, und so finden wir farblose Salze bei Aminophtalimid, o-Aminobenzophenon, Aminocumarin, Diaminostilben, Anthramin, Aminoanthrachinon, Dimethylaminobenzalacetophenon und Tetramethyl-p-diaminodibenzalaceton [3]).

Wir wollen, zunächst nur um uns die Einfachheit der Ausdrucksweise zu wahren, dann aber auch aus gewissen theoretischen Gründen, die erst später eine Darlegung erfahren können, jetzt schon jede derartige einfache, nur auf eine Vernichtung des auxochromen Charakters hinauslaufende Addition von Säure, als eine normale Salzbildung bezeichnen.

Ist der Stickstoff Glied einer chromophoren Gruppierung, so verhält er sich bei der Addition in der Regel gerade entgegengesetzt, und die Salzbildung veranlaßt dann eine Vertiefung der Farbe. So ist das Phenazin gelb, seine Salze sind jedoch rot. Eine ähnliche

---

[1]) E. Bamberger u. Sternitzki, Ber. d. d. chem. Ges. **26**. 1296 [1893].
[2]) Feer u. Koenigs, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2390 [1885].
[3]) F. Sachs u. Lewin, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3576 [1902].

Vertiefung treffen wir beim Akridin an, das, obgleich selbst farblos, gelbe Salze liefert. Stoffe mit nicht zyklischer Verkettung der chromophoren Gruppe C=N, z. B. die Benzophenonphenylimine $(C_6H_5)_2C=NH$ vertiefen bei der Salzbildung ihre Farbe gleichfalls [1]).

8. Auch wenn der Stickstoff infolge Addition von Halogenalkyl aus dem drei- in den fünfwertigen Zustand übergeht, muß er auf seine auxochromen Eigenschaften verzichten. So sind z. B. die Chlor- und Bromalkylate des m-Nitrodimethylanilins farblos [2]), desgleichen verhalten sich die des Dimethylaminocumarins [3]), obgleich in beiden Fällen die freien Basen intensiv gelb sind.

Die diesen quaternären Ammoniumsalzen zu Grunde liegenden Hydroxyde, in denen der Stickstoff ebenfalls fünfwertig fungiert, schließen sich den Salzen an. Trotz der stark basischen Reaktion dieser Hydroxyde ist der Stickstoff nicht mehr im stande, einen auxochromen Einfluß auszuüben. Diese Tatsache beweist aufs neue die Wichtigkeit des dreiwertigen Zustandes für die auxochrome Wirksamkeit des Stickstoffs. Ein hierher gehöriges Beispiel ist das farblose Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydroxyd $NO_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_3OH$ [4]).

9. In manchen Fällen hat die Addition von Säure an farbige Amine nicht in normaler Weise ein Verschwinden oder ein Aufhellen der Farbe, sondern ein Vertiefen zur Folge. Man kann zeigen, daß in diesen Fällen sich nicht eine einfache glatte Salzbildung im Auxochrom vollzieht, und daß noch andere Faktoren mit hereinspielen. Zumeist dürften wohl Umlagerungen und zwar höchst wahrscheinlich solche zu chinoiden Stoffen die schuldige Ursache der Vertiefung sein. Die Salzbildung ist daher als eine anomal verlaufende zu bezeichnen.

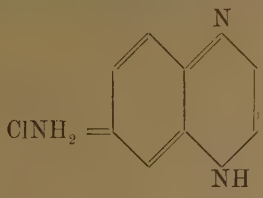
Die bekanntesten Beispiele dieser Art entstammen der Triphenylmethanreihe, und das Eintreffen von Umlagerungen bei diesen Stoffen wird jetzt allgemein angenommen. So ist etwa das Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol $([CH_3]_2NC_6H_4)_3COH$ farblos, die aus ihm entstehenden Salze dagegen sind violett. Die Salzbildung ist hier unter Neuschaffung eines chinoiden, also chromophoren Ringes eingetreten.

Ein weiteres Beispiel begegnet uns im gelben p-Aminoazobenzol $NH_2 . C_6H_4-N=N-C_6H_5$, das rote Salze gibt. Die Substanz enthält ihren Gehalt an Stickstoff in zwei völlig verschiedenen Formen gebunden, einmal in der Aminogruppe, also in auxochromer Form und

[1]) Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1681 [1899].
[2]) Staedel u. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1941 [1886].
[3]) Morgan u. Micklethwait, Journ. chem. Soc. **85**, 1231 [1904].
[4]) Staedel u. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1942 [1886].

dann zweitens in der Azogruppe, also in chromophorer Form. Je nachdem bei der Salzbildung die Säure an die Amino- oder an die Azogruppe herantritt, müssen verschiedene Erfolge sich einstellen. Im ersten Fall ist eine Aufhellung, im zweiten eine Verstärkung der Farbe zu erwarten. In Wirklichkeit sind bei der Salzbildung wohl beide Gruppen gleichzeitig beteiligt, und nach der am meisten vertretenen Ansicht ist dem Salze im Gegensatz zur freien Base eine chinoide Struktur zuzuschreiben:

Auf ähnliche Verhältnisse wie beim Aminoazobenzol werden wir bei Aminochinoxalinen und beim Aminophenazin aufmerksam, die selbst gelb sind, aber rote Salze liefern. Der Stickstoff ist wieder sowohl in auxochromer als auch in chromophorer Form in diesen Verbindungen zugegen, und gleichfalls ist wahrscheinlich, daß die Salzbildung mit einer Umlagerung zu einem chinoiden Stoff verknüpft ist[1]):



Aminochinoxalin-chlorhydrat.

Aber auch stickstofffreie Chromophore können zu abnormer Salzbildung Veranlassung geben; so liefert das gelbe Dimethylaminobenzalacetophenon $(CH_3)_2N \cdot C_6H_5—CH = CH—CO—C_6H_5$ mit verdünnter Salzsäure in normaler Weise ein weißes Salz, mit konzentrierter dagegen ein blaues, also ein solches, dessen Entstehung mit einer weitgehenden Farbvertiefung verbunden ist[2]). Daß jedoch das blaue Salz seine Existenz keiner einfachen Salzbildung, sondern andersartigen Vorgängen zu verdanken hat, geht schon daraus hervor, daß das unsubstituierte Benzalacetophenon und auch andere ähnliche Verbindungen durch die Eigenschaft der Halochromie[3]), d. h. durch die Fähigkeit, mit konzentrierten Säuren sich intensiver und vertiefter zu färben, ausgezeichnet sind.

[1]) Weder beim Aminoazobenzol noch beim Aminochinoxalin gelang bis jetzt der exakte Nachweis der chinoiden Konstitution der Salze, so daß die gegebenen Formeln nur als vorläufige angesehen werden dürfen.

[2]) Rupe u. Porai-Koschitz, Zeitschr. f. Farbenindustrie **5**, 317 [1906].

[3]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1189, 3013 [1902].

II. Die Hydroxylgruppe.

10. Wie bei der Aminogruppe der Stickstoff, so ist bei der Hydroxylgruppe der Sauerstoff der Sitz der auxochromen Wirksamkeit, und die Stärke des Auxochroms hängt davon ab, ob der Wasserstoff noch vorhanden ist oder durch etwas anderes substituiert wurde.

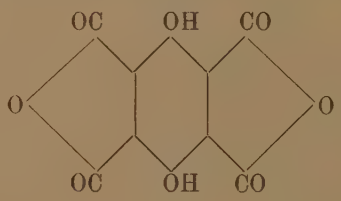
Die Hydroxylgruppe für sich genommen ist als Auxochrom von geringer Wirksamkeit, und kräftigere Farbentöne oder Farbenvertiefungen werden zumeist erst bei Gegenwart mehrerer Gruppen und auch dann hauptsächlich nur, wenn diese in besonders günstigen Stellungen sich befinden, hervorgerufen.

Vom Nitrobenzol leiten sich ab das weiße p-Nitrophenol und das gelbe o-Nitrophenol. Die Farben der Nitroderivate zweiwertiger Phenole schwanken zwischen dunkelrot und gelb.

Die Terephtalsäure bildet ein weißes Monooxyderivat; das Dioxyderivat, so wie es in der Hydrochinondikarbonsäure vorliegt, ist lichtgrün [1]).

Der sich von der Pyromellithsäure ableitende Hydrochinontetrakarbonsäureäthylester kristallisiert in hellgelben Nadeln. Die freie Säure ist blaßgelb [2]).

Pyromellithsäureanhydrid ist farblos, sein Dioxyderivat, das Hydrochinontetrakarbonsäureanhydrid



ist tiefgelb [3]).

Das Benzophenon geht durch Einführung mehrerer Oxygruppen ebenfalls in farbige Verbindungen über; so bildet das 2,2′-Dioxybenzophenon hellgelbe Prismen [4]) und das Benzohydrochinon gelbe Nadeln [5]).

Das farblose Acetophenon wird durch den Eintritt von zwei

[1]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3101 [1906].
[2]) Nef, Ann. d. Chem. **237**, 31 [1887].
[3]) Nef, Ann. d. Chem. **258**, 270 [1890].
[4]) Richter, Journ. f. prakt. Chem. [2] **28**, 235 [1883].
[5]) Klinger u. Standke, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1343 [1891].

Hydroxylen in das gelbgrüne Kristalle bildende Chinacetophenon umgewandelt.

Wird in das hellgelbe Benzalacetophenon oder Chalkon $C_6H_5 . CH = CH . CO . C_6H_5$ in o-Stellung zum Chromophor eine OH-Gruppe, gleichgültig in welchen Ring, eingeführt, so erhalten wir ein Oxychalkon von gelber Farbe [1]).

Das fast farblose Dibenzalaceton gibt ein gelbes o-Oxyderivat.

Dafür, daß auch in farbigen Chromogenen Hydroxyle vertiefend wirken, lassen sich am Anthrachinon schöne Belege beibringen; so erhalten wir z. B. aus dem gelben Anthrachinon das in orangeroten Nadeln sublimierende 1-Oxyanthrachinon und das in tiefroten Nadeln kristallisierende Chinizarin.

Phenanthrenchinon ist ein orangefarbener Körper, sein 2-Oxyderivat kristallisiert aus Eisessig in violettschwarzen bis schwarzen Nadeln, sein 3-Oxyderivat in gelbroten [2]).

11. Festlegung des Hydroxylwasserstoffs durch Alkylierung ist ein Hemmschuh für das Zustandekommen von Farbe. Da die freie Hydroxylgruppe an und für sich nur eine geringe auxochrome Wirkung entfaltet und diese Wirkung infolge von Alkylierung noch eine Verminderung erleidet, so ist es durchaus nicht überraschend, daß die Zahl farbiger Phenoläther keine sehr große ist. Nur dann, wenn sich das Phenol selbst schon durch einen kräftigen und stark vertieften Ton auszeichnet, ist die Verminderung nicht ausreichend, um dem Aether seine Farbe völlig zu rauben.

Klassische Beispiele dieser Art sind die Nitrophenole. Halten wir zunächst unter den einwertigen dieser Verbindungen Umschau, so finden wir, da sie höchstens gelb sind, bei ihren Alkyläthern Farblosigkeit oder höchstens lichtgelbe Töne. Greifen wir jedoch ein zweiwertiges Nitrophenol heraus und zwar ein solches, das sich durch einen stark vertieften Farbenton hervorhebt, also z. B. das dunkelrote Nitrohydrochinon, so begegnen wir intensiv farbigen Aethern. Sowohl der Dimethyl- wie der Diäthyläther des Nitrohydrochinons ist intensiv gelb.

Bei den anderen Klassen von Phenolen ist die Körperfarbe zumeist zu wenig entwickelt, als daß sie auch noch nach der Verätherung der Hydroxyle bestehen könnte, und daher bieten sich uns

---

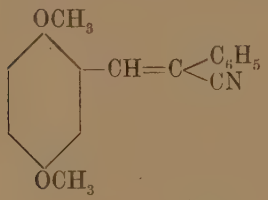
[1]) Feuerstein u. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 715 [1898].
[2]) Werner u. Schwabacher, Ann. d. Chem. **322**, 160 [1902].

die Aether von Dioxyterephtalsäure, von Dioxypyromellithsäure, von Dioxybenzophenon u. s. w. alle als farblose Verbindungen dar.

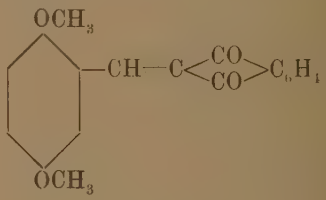
12. Man darf sich indessen keineswegs dem Glauben hingeben, daß alkylierte Hydroxylgruppen ohne auxochrome Wirksamkeit seien. An vielen Beispielen tritt deutlich hervor, daß Gruppen wie Methoxyl oder Aethoxyl die Farbe von Chromogenen sehr wohl vertiefen können. Als erster Beleg seien die schon genannten intensiv gelben Aether des Nitrohydrochinons angeführt, welche sich vom nahezu farblosen Nitrobenzol durch Eintritt von Methoxylen oder Aethoxylen ableiten. Weiteres Material liefert uns das orangefarbene Phenanthrenchinon, aus dem rote Mono- und Dimethoxyderivate entstehen.

Sehr eklatante Beispiele treffen wir bei Chromogenen an, deren Chromophor eine Aethylenbindung enthält. So ist das 7′-Cyanstilben völlig weiß, sein 2,5-Dimethoxyderivat intensiv zitronengelb [1]).

Das Benzalindandion ist hellgelb, das 2,5-Dimethoxybenzalindandion dagegen von sehr schöner, orangeroter Farbe [1]).



2,5 Dimethoxy-7′-cyanstilben



2,5 Dimethoxybenzalindandion.

13. In manchen Verbindungen sind zwei orthoständige Hydroxyle gemeinsam durch eine Methylengruppe veräthert. Die so erzeugte Gruppe

besitzt ungefähr die Wirkung von zwei Methoxylen, und die durch sie bedingte Verstärkung läßt sich leicht konstatieren.

Aus dem hellgelben Benzalacetophenon

entsteht durch die Einführung dieser Gruppe das gelbe Piperonalacetophenon [2]).

---

[1]) H. Kauffmann u. Burr, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2352 [1907].

[2]) v. Kostanecki u. Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1892 [1896].

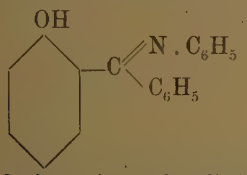
Analoges gilt vom Dibenzalaceton, das fast farblos ist, während Benzalpiperonalaceton gelbe Kristalle bildet [1]).

14. Acylierung stört die Wirkung des Hydroxyls so gewaltig, daß in der Regel der auxochrome Charakter völlig vernichtet wird. Die Auslöschung des Einflusses des Hydroxyls läßt sich am bequemsten an Acetyl- und Benzoylderivaten verfolgen, weil diese am häufigsten hergestellt werden. Wir finden, daß durch den Eintritt von $OCOCH_3$ oder $OCOC_6H_5$ in das Molekül eines Chromogens die Farbe im allgemeinen sich nicht vertieft, häufig sogar eher etwas aufhellt. Acylierung von Phenolen ist also dem Zustandekommen von Farbe ein sehr viel größerer Feind als Alkylierung.

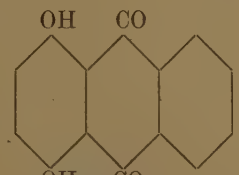
Die Vernichtung der Wirkung des Hydroxyls zeigt sich sehr klar bei allen Nitrophenolen, und so sind die Acetyl- und Benzoylderivate dieser Verbindungen farblos selbst dann, wenn der nicht acylierte Stoff sehr kräftige und vertiefte Farbe aufweist. Das dunkelrote Nitrohydrochinon gibt weiße Acylierungsprodukte, zugleich ein Beweis dafür, daß die Gruppen $OCOH_3$ und $OCOC_6H_5$ die Farbe stören und sie nicht begünstigen, wie die Gruppen OCH_3 und OC_2H_5.

Der schädliche Einfluß der Acylierung, den wir übrigens auch in analoger Weise bei Aminen kennen gelernt haben, macht sich fast überall bemerkbar, das gelbe Benzohydrochinon liefert ein weißes Benzoylderivat, desgleichen das gelbe Trioxybenzophenon aus Benzoësäure und Pyrogallol (Alizaringelb A) [2]).

Das Phenylimin des o-Oxybenzophenons kristallisiert in intensiv gefärbten, goldgelben Säulen, sein Acetylderivat dagegen in ganz hellgelben, fast farblosen Blättchen [3]).



o-Oxybenzophenonphenylimin



Chinizarin.

Das Diacetylderivat des roten Chinizarins ist gelb, und analog verhalten sich die anderen Oxyanthrachinone, so daß also im großen ganzen diese Acetylverbindungen ungefähr die Farbe der hydroxyl-

[1]) v. Kostanecki u. Maron, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 728 [1898].
[2]) Graebe u. Eichengrün, Ann. d. Chem. **269**, 300 [1892].
[3]) Graebe u. Keller, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1684 [1899].

freien Stammsubstanz haben, nämlich die des Anthrachinons. Auch die Oxyphenanthrenchinone gehorchen derselben Regel.

15. Die Ueberführung farbiger Phenole in Salze ist in den allermeisten Fällen mit einer sehr weitgehenden Farbvertiefung verknüpft, so daß also den etwa in den Alkalisalzen enthaltenen Gruppen ONa oder OK eine sehr kräftige auxochrome Wirksamkeit beizumessen ist. Ihre Wirkung ist ungefähr von der gleichen Größenordnung wie die der Aminogruppe, eine Tatsache, welche erlaubt, Phenole und Amine in Parallele zueinander zu setzen. Wir beobachten dann, daß, gleichgültig, ob es sich um ein Phenol oder ein Amin handelt, bei normaler Salzbildung die Farbe in alkalischer Lösung am stärksten vertieft, in saurer Lösung am meisten aufgehellt erscheint. Diese, sich auf die ungefähre Gleichwertigkeit von NH_2 und ONa beziehenden Regelmäßigkeiten begegnen in der einen oder der andern Form auf allen Gebieten der Auxochromtheorie auf Schritt und Tritt.

Die Zahl der Beispiele, welche die farbvertiefende Wirkung der Salzbildung bei Phenolen dartun, ist eine sehr große. Wir müssen uns jedoch auf die Aufzählung einiger weniger beschränken.

Die einfachsten Beispiele bieten uns die Nitrophenole, deren Salze sich ausnahmslos durch kräftige Farbentöne auszeichnen. Selbst das weiße p-Nitrophenol liefert ein stark und zwar gelb gefärbtes Salz. Wie weitgehend die Farbvertiefung sein kann, tritt sehr schön am Nitrohydrochinon hervor, dessen verdünnte wäßrige Lösung gelb ist und sich auf Zusatz von Natronlauge violett färbt.

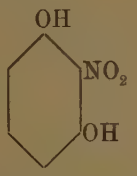
Aehnlich wirkt die Salzbildung auch bei anderen Körperklassen. Das orangefarbene Alizarin löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Das fast farblose o-Oxybenzophenon gibt gelbe Salze[1]). Das gelbe o-Oxybenzalacetophenon $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH=CH—CO—C_6H_5\end{matrix}$ liefert ein orangefarbenes Natriumsalz[2]). Das 2-Oxydibenzalaceton bildet gelbe Blättchen, die sich in Alkalien mit gelblich-roter Farbe lösen[3]). Oxyazobenzol bildet ebenfalls tiefer gefärbte Salze[4]).

Die Salzbildung der Phenole vollzieht sich wohl meistens in normaler Weise, also einfach dadurch, daß der Wasserstoff des Hydroxyls durch Metall ersetzt wird. Indessen wird es zweifellos auch Fälle geben, bei welchen die Salzbildung mit einer Umlagerung verknüpft

[1]) Cohn, Mon. f. Chem. **17**, 105 [1896].
[2]) Bablich u. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 234 [1896].
[3]) v. Kostanecki u. Maron, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 728 [1898].
[4]) Hantzsch u. Glover, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4166 [1906].

ist, wie dies wahrscheinlich ist etwa für das farblose Phenolphtaleïn, das in alkalischer Lösung rote Farbe aufweist. Welche Bewandtnis die Farbvertiefung bezüglich der Umlagerung hat, wird in späteren Kapiteln ausführlich behandelt werden.

Noch sei darauf hingewiesen, daß die Möglichkeit besteht, daß Salzbildung farbaufhellend wirkt. So sind die Lösungen des Dinatriumsalzes des Nitroresorcins



in einem viel helleren Braun gefärbt als die des Mononatriumsalzes. Hier wirkt also der Ersatz des Wasserstoffs des zweiten Hydroxyls durch Metall farbaufhellend. Diese merkwürdige Ausnahme von der allgemeinen Regel ist von großer theoretischer Bedeutung, da sie eine Bestätigung des später zu besprechenden Verteilungssatzes der Auxochrome darstellt [1]).

III. Andere auxochrome Einflüsse.

16. Neben der Amino- und der Hydroxylgruppe, den eigentlichen Auxochromen, vermögen noch andere konstitutive Verhältnisse auxochrome Einflüsse auszuüben. Wir sehen uns daher genötigt, den Begriff der auxochromen Wirksamkeit zu erweitern und alle Faktoren, denen eine solche Wirksamkeit in spezifischer Weise zukommt, näher ins Auge zu fassen.

Zunächst ist zu bemerken, daß beim Vergleich analog konstituierter Verbindungen die Vertiefung der Farbe in der Regel mit wachsender Vergrößerung des Moleküls zunimmt, daß die Farbe also eine gewisse Aehnlichkeit mit additiven Eigenschaften aufweist. In Wirklichkeit fällt es schwer, scharfe Grenzen zu ziehen und präzis anzugeben, wo der Einfluß des erhöhten Molekulargewichts anfängt und die alleinige spezifische Tätigkeit einer Atomgruppe aufhört. Auf jeden Fall ist vorläufig das sicherste, den konstitutiven Charakter der auxochromen Wirksamkeit nur aus klaren, nicht dem Grenzgebiet

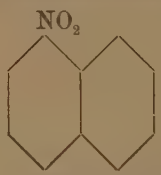
[1]) Auxochrome, die in Meta-Stellung zueinander sind, hemmen sich gegenseitig.

angehörigen Beispielen abzuleiten. Dieser Grundsatz ist in folgendem stets beibehalten.

17. Die Anellierung von Benzolringen ist von ganz hervorragender auxochromer Wirksamkeit. Viele farblose oder nur schwach farbige einkernige Benzolderivate gewinnen durch Anellierung eines solchen Ringes, d. h. beim Uebergang von der Benzol- zur Naphtalinreihe Farbe oder Verstärkung der schon vorhandenen.

Nitrobenzol ist soviel wie farblos, α-Nitronaphtalin dagegen gelb. Daß im Nitronaphtalin der an das Nitrobenzol angereihte zweite Ring

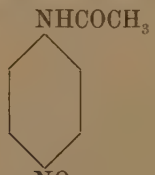
Nitrobenzol



α-Nitronaphtalin.

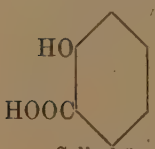
nicht lediglich durch die Vergrößerung des Moleküls, sondern infolge seiner besonderen Natur wirkt, ergibt sich ohne weiteres durch den Vergleich des Nitronaphtalins mit den gleichfalls zehn Kohlenstoffatome enthaltenden Homologen des Nitrobenzols. Diese weisen durch ihren höheren Wasserstoffgehalt ein größeres Molekulargewicht auf und sind trotzdem farblos oder nahezu farblos.

Schöne Belege bieten uns die gelben Nitroderivate der Acetnaphtalide. In den Nitranilinen wird durch Acetylieren die Wirksamkeit der Aminogruppe stark geschwächt, so daß die Acetylderivate wenig oder kaum noch Farbe aufweisen. Diese Hemmung kann jedoch, wie aus der kräftig gelben Farbe der Nitroacetnaphtalide hervorgeht, durch Anellierung eines Benzolrings wieder wettgemacht werden.

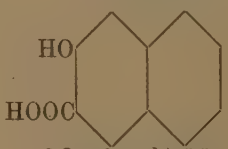


p-Nitroacetanilid

4-Nitroacetnaphtalid.



Salizylsäure



3-Oxy-2-naphtoësäure.

Einem anderen Beispiel begegnen wir bei der Salizylsäure, die, obgleich selbst farblos, durch Verkettung mit einem Benzolring in die 3-Oxy-2-naphtoësäure übergeht, die durch eine hellgelbe Farbe ausgezeichnet ist. Analoge Wirkung der Anellierung gibt sich auch bei dem entsprechenden Amin kund, nämlich beim Vergleich der farblosen Anthranilsäure mit der gelben 3-Amino-2-naphtoësäure. Die zu diesen Naphtalinverbindungen isomeren Naphtoësäurederivate sind farblos. Sie lehren zugleich, daß die Stellung, die der anellierte Benzolring zu schon vorhandenen Gruppen einnimmt, nicht gleichgültig ist und von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen der Farbe werden kann.

18. Anellierung zweier Benzolringe vermag natürlich eine erhöhte auxochrome Wirksamkeit zu entfalten und zwar manchmal so kräftig, daß Verbindungen, in denen nur äußerst schwache Chromophore schlummern, in farbige Derivate übergehen.

Anzuführen ist das γ-Naphtoxanthon, ein gelber Stoff, der sich vom weißen Xanthon ableitet. Bei dieser wie bei vielen anderen Verbindungen spielt die Art der Anellierung eine große Rolle. Im allgemeinen findet man den Satz bestätigt, daß bei linearer Anellierung die Farbe vertiefter ist als bei angularer [1]).

Wir treffen ihn beim Phenazin, Akridin und deren Derivaten.

19. Dichtere Verkettung der den Kern eines Moleküls bildenden Kohlenstoffatome vermag kräftige auxochrome Wirkung zu äußern.

So ist z. B. Anellierung eines tetrahydrierten Benzolringes bedeutend weniger wirksam als die eines nicht reduzierten, obgleich bei beiden Stoffen das Molekulargewicht ungefähr von gleichem Werte, im ersten Falle sogar um vier Einheiten größer ist. Die Azoverbindungen, welche durch Kuppeln von Diazokörpern mit Tetrahydro-α-naphtylamin und -α-naphtol entstehen, sind heller farbig als die mit den nicht hydrierten Stoffen.

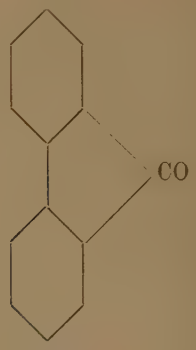
Um auxochrome Einflüsse auszuüben, ist es aber nicht notwendig, die dichtere Verkettung nur durch Umwandlung einfacher in doppelte Bindungen herbeizuführen. Man erreicht den Zweck auch durch Schaffung neuer Bindungen.

Aus dem farblosen Benzophenon entsteht so das gelbe Fluorenon, und analog bildet sich so aus dem gelben Benzil das orangefarbene Phenanthrenchinon. Die Erzeugung der neuen Bindung verringert

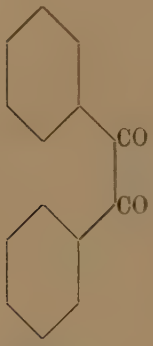
---

[1]) Vergl.: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. — Diese Sammlung, Bd. 11, S. 9, 17, 30 [1906].

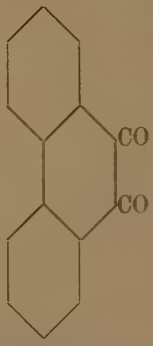
Benzophenon



Fluorenon.



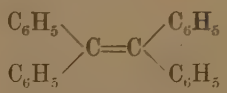
Benzil



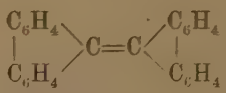
Phenanthrenchinon.

das Molekulargewicht, wenn auch nicht viel; trotzdem vertieft sich die Farbe sehr bedeutend. Dies ist ein einwandfreier Beweis für die erzielte auxochrome Wirkung, die wohl damit zusammenhängt, daß ein neuer Ring geschaffen worden ist.

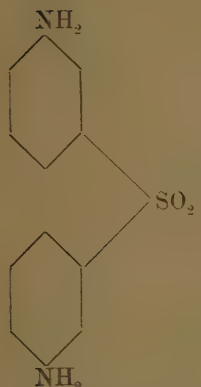
Ein weiteres sehr charakteristisches Beispiel ist das rote Dibiphenylenäthen, das sich von dem farblosen Tetraphenyläthylen ableitet. Auch Verbindungen mit schwefelhaltigen Chromophoren gehorchen dieser Regel. Das m-m-Diaminodiphenylsulfon, das als Chromophor die SO_2-Gruppe enthält, ist eine farblose Substanz, das Benzidinsulfon dagegen ist gelb.



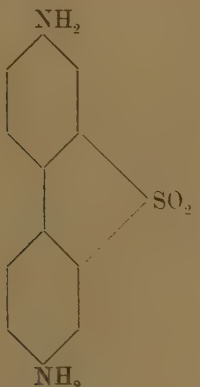
Tetraphenyläthylen



Dibiphenylenäthen.

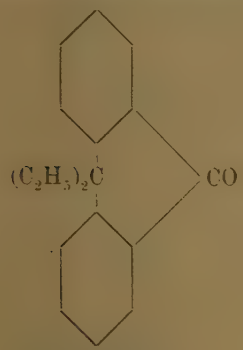


m-m-Diaminodiphenylsulfon

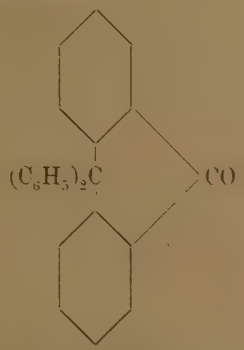


Benzidinsulfon.

Wird die Verkettung der Benzolringe nicht direkt, sondern mit Hilfe anderer kohlenstoffhaltiger Reste bewerkstelligt, so besteht kein erkenntlicher auxochromer Einfluß mehr, obgleich das Molekulargewicht sehr bedeutend viel größer wird. Während das Fluorenon noch stark farbig ist, sind die Anthrone farblos:



Diäthylanthron[1])



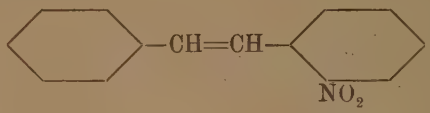
Diphenylanthron[2]).

Der wahre auxochrome Charakter der dichteren Verknüpfung zeigt sich also nur, wenn die Benzolringe direkt aneinandergekettet sind.

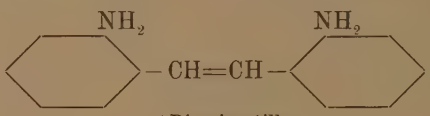
20. Die Aethylenbindung —C=C— steht dank der in ihr vorhandenen doppelten, also dichteren Bindung der Kohlenstoffatome den eigentlichen Auxochromen ziemlich nahe. Sie vermag daher in manchem

[1]) Goldmann, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2505 [1888].
[2]) Haller u. Guyot, Bl. [3] **17**, 875.

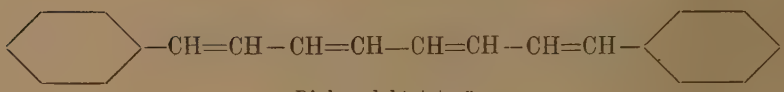
Fall farbbegünstigend zu wirken, so etwa im Stilben. Während im allgemeinen die Nitroderivate farbloser Kohlenwasserstoffe sich nicht durch Farbe auszeichnen, sind die Nitrostilbene, obgleich Stilben selbst weiß ist, gelbe Körper [1]).



Der Nachweis des auxochromen Verhaltens der Aethylenbindung wirft ein Licht auf die Eigenschaften der Chromophore. Vielfach wird angenommen, Auxochrome und Chromophore ständen im Gegensatz zueinander, eine Auffassung, die, wie gerade die Aethylenbindung zu erkennen gibt, nicht aufrecht erhalten werden kann. Diese Bindung vermag nämlich außer ihren auxochromen Eigenschaften auch chromophore zu äußern. Es sei daran erinnert, daß Stilben auch dadurch Farbe gewinnen kann, daß Aminogruppen eingeführt werden; so ist z. B. o-o'-Diaminostilben gelb. Das chromophore Verhalten der Aethylenbindung geht auch aus dem Diphenyloktatetraën hervor, einer goldgelben, die Gruppe —C=C— viermal enthaltenden Verbindung [2]):



o-o'-Diaminostilben



Diphenyloktatetraën.

Aus diesen Tatsachen haben wir zu schließen, daß Auxochrome und Chromophore keine absoluten Gegensätze darstellen.

21. Aehnlich dem Sauerstoff sind wohl auch dem Schwefel auxochrome Funktionen zuzuschreiben, so daß die beiden Gruppen OH und SH in Parallele zu setzen sind. Da bis jetzt über diese Frage noch kein umfangreiches Material vorliegt, so kann Genaueres nicht angegeben werden.

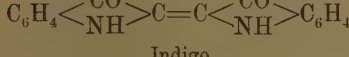
---

[1]) P. Pfeiffer u. Monath, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1304 [1906].
[2]) Fittig u. Batt, Ann. d. Chem. **331**, 165 [1904].

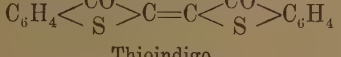
Das p-Nitrothiophenol $NO_2 . C_6H_4 . SH$ löst sich gleich dem p-Nitrophenol in Alkalien mit gelber Farbe[1]).

2,2′- und 4,4′-Bisnitrophenylsulfid $NO_2 . C_6H_4 . S . C_6H_4 . NO_2$ sind als gelbe Körper beschrieben[2]). Phenylsulfid selbst ist farblos.

Zur Zeit ist die Entscheidung darüber, welches von den beiden Elementen Schwefel oder Sauerstoff stärkere auxochrome Einflüsse ausübt, in Anbetracht des noch sehr dürftigen Materials nicht endgültig zu erbringen. Wahrscheinlich ist, daß der Schwefel dem Sauerstoff nachsteht. Auf jeden Fall ist es besser, hier vorerst eine abwartende Stellung einzunehmen. — Hingegen kann als feststehend betrachtet werden, daß der Schwefel geringere auxochrome Kraft als der Stickstoff besitzt. Der Vergleich des von Friedländer hergestellten Thioindigos mit dem gewöhnlichen Indigo gibt dies unzweifelhaft zu erkennen. Während der gewöhnliche Indigo blau ist, weist der geschwefelte eine rote, also eine weniger vertiefte Farbe auf[3]).

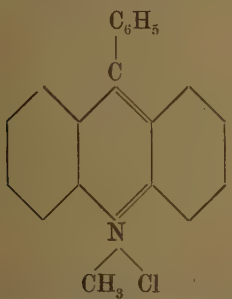


Indigo

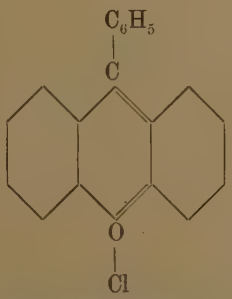


Thioindigo.

Es dürfte nicht unwichtig sein, darauf hinzuweisen, daß in chromophorer Verkettung sich der Schwefel umgekehrt zu verhalten scheint. Aus den Versuchen Bünzlys und Deckers an Akridinium-, Xanthonium- und Thioxanthoniumsalzen geht dies deutlich hervor[4]). Folgende Verbindungen seien angeführt:



n-Methyl-phenylakridiniumchlorid
gelb



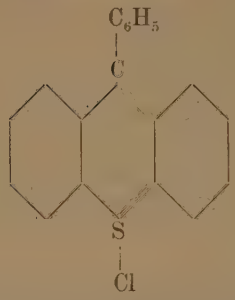
Phenylxanthoniumchlorid
orange

[1]) Willgerodt, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 332 [1885].

[2]) Nietzki u. Bothof, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3261 [1894]; **29** 2774 [1896].

[3]) Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 436 [1907].

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2931 [1904].



Phenylthioxanthoniumchlorid
rot.

Als Bestandteil eines Chromophors ist also der Schwefel am wirksamsten, dann folgt der Sauerstoff, und der Stickstoff kommt erst in letzter Linie.

Die Aufdeckung aller der auf den Schwefel bezüglichen Regelmäßigkeiten wäre insofern von großem Werte, als die Schwefelfarbstoffe stetig an praktischer Bedeutung gewinnen.

Zweiter Abschnitt.

Einfluß der Auxochrome auf das Lumineszenzvermögen.

Aehnlich wie die Auxochrome die Farbe verstärken, so begünstigen sie auch andere optische Eigenschaften der Stoffe. Zuerst wurde meine Aufmerksamkeit auf die Leuchtvorgänge, die in aromatischen Verbindungen bei Bestrahlung mit elektrischer Energie auftreten, gelenkt; später erst erhielten die anderen Erscheinungen, vorzugsweise die Anomalien der magnetischen Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes das gebührende Interesse. Aus diesen Erfahrungen geht hervor, daß die bereits erkannten und dargelegten Regelmäßigkeiten in der Wirkungsweise der Auxochrome in der gleichen Weise und ebenso charakteristisch auch an chromophorfreien, farblosen Benzolderivaten sich wiederfinden.

I. Das Lumineszenzvermögen der Dämpfe.

1. Die umfassendsten Versuche über die Fähigkeit organischer Verbindungen, bei passender Bestrahlung leuchtend zu werden, sind an Dämpfen ausgeführt worden.

Die ersten Experimente dieser Art sind von W. H. Perkin beschrieben[1]), der im Jahre 1871 darüber folgende interessante Mitteilung machte: „Schmilzt man Anthracen in eine lange, luftleere Röhre ein, die mit Platinpolen versehen ist und läßt die Entladung eines Induktionsstromes durch die Röhre, so bemerkt man außer der prachtvollen Fluoreszenz der Anthracenkristalle nichts Besonderes. Bei der Prüfung mit dem Spektroskop zeigt das Licht Kohlenstoff- und Stickstofflinien, letztere durch einen Rückstand von Luft in der Röhre verursacht. Wurde aber die Röhre etwas stark erhitzt, so daß der Kohlenwasserstoff sich verflüchtigte, so verwandelte sich die gewöhnliche Farbe der Entladung in ein prachtvolles, tiefes Azurblau; merkwürdigerweise gibt dieses blaue Licht ein vollkommen kontinuierliches Spektrum; es besteht aus Blau mit etwas Grün."

Perkin hat außer Anthracen noch andere Stoffe untersucht. Dichloranthracen verhielt sich analog. Naphtalin gab ebenfalls ein blaues und kontinuierliches Spektrum, nur von geringerer Intensität. Anthrachinon leuchtete grünlichblau. Perkin hebt schon damals hervor, daß diese sonderbare Lichtwirkung nicht von dem fluoreszierenden Charakter der Stoffe abhängig sein kann, da ja Naphtalin leuchte, aber nicht fluoresziere. — Er beobachtete auch, daß eine Lösung von Dichloranthracendisulfosäure, den Strahlen des Nordlichts ausgesetzt, stark leuchtend wurde. Mondlicht hatte keinen bemerkbaren Einfluß.

2. Weitere Untersuchungen führten E. Wiedemann und G. C. Schmidt aus[2]). Die zu prüfenden Substanzen wurden in passend geformte, teils mit inneren, teils mit äußeren Elektroden versehenen Röhren gebracht, welche mit einer Luftpumpe verbunden waren und durch welche die Entladungen einer zwanzigplattigen Influenzmaschine gingen. So lange durch Erhitzen der Substanz und durch Absaugen der Zersetzungsprodukte dafür gesorgt wurde, daß in dem Rohr stets unzersetzter Dampf war, nahm der Dampf eine bestimmte, von Substanz zu Substanz sich ändernde Farbe an, deren Licht Banden an verschiedenen Stellen des Spektrums entsprachen.

Die Farbe dieser Lumineszenz ist beim Chrysen ganz dunkelblau, beim Reten, Phenanthren und Anthracen hellblau, beim Anthrachinon grünblau, beim Naphtochinon grün und beim Chinon goldgelb.

Wiedemann und Schmidt fassen ihre Versuche zusammen in der Erkenntnis: „Die beobachteten Elektrolumineszenzspektren sind

[1]) Ann. d. Chem. **158**, 325 [1871].
[2]) Wied. Ann. **56**, 20 [1895].

Verbindungsspektren der Dämpfe; sie rühren nicht etwa von einer Chemilumineszenz her, sonst müßten die Kohlenstoffspektren auftreten. Dafür, daß sie den Molekülen selbst zukommen, spricht die vollkommene Analogie ihrer Elektrolumineszenzfarbe mit ihrer Fluoreszenzfarbe in dampfförmigem und gelöstem Zustande, sowie mit der Kathodolumineszenzfarbe in geschmolzenem Zustande."

3. Durchziehen intensive elektrische Schwingungen einen von Gas oder Dampf erfüllten Raum, so tritt, vorausgesetzt, daß der Inhalt genügend verdünnt ist, also unter genügend geringem Druck steht, wohl in den meisten Fällen ein Leuchten ein. A. de Hemptinne[1]) beschäftigte sich mit der Frage, ob eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht einer Substanz und dem Druck, bei welchem ihr Dampf zu leuchten beginnt, besteht. Die Dämpfe hatte er in ein elektrodenloses, zugleich als Manometer eingerichtetes Gefäß eingebracht, das sich in dem elektrischen Feld einer Lecherschen oder einer Tesla-Anordnung befand.

Die Versuche ließen in keiner Weise einen Zusammenhang des Druckes mit dem Molekulargewicht erkennen; sie gaben dagegen zu verstehen, daß das Lumineszenzvermögen eine ausgeprägt konstitutive Erscheinung ist. Leider hat A. de Hemptinne viel zu wenig Stoffe untersucht — nur ein Dutzend und darunter nur eine einzige aromatische Verbindung, nämlich Benzol —, so daß aus seinen Experimenten nicht der geringste Anhaltspunkt über den Einfluß der Konstitution gewonnen werden kann.

4. Während die beschriebenen Versuche sich nur mit verdünnten Gasen und Dämpfen befaßten, sind von mir selbst Untersuchungen über das Lumineszenzvermögen unverdünnter Dämpfe, d. h. solcher, die unter Luftdruck stehen, unternommen worden[2]). Man ließ die Stoffe im offenen, mit einem Rückflußkühler versehenen Gefäß sieden und erzeugte innerhalb des Dampfraumes das elektrische Feld. Die Gefäße bestanden aus einer senkrecht stehenden, unten geschlossenen Röhre, die außen mit einer Kupferfolie belegt war. Diese Folie führte zu dem einen Pol eines Teslatransformators und diente als äußere Elektrode. Die innere Elektrode bildete ein mit Quecksilber oder Zinn gefülltes Glasröhrchen, das in der Mitte des Gefäßes, also mitten im Dampf, festgehalten wurde, und das mit dem anderen Pol in Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 358; **23**, 483 [1897].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 719; **27**, 519 [1898]; **28**, 688 [1899]. — Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1725 [1900]; **34**, 682 [1901]; **35**, 473 [1902]; **36**, 1062 [1903].

bindung stand. Wird der Teslastrom eingeschaltet, so leuchtet der Dampf, falls es sich um eine lumineszenzfähige Substanz handelt, in horizontal und radial angeordneten, mehr oder weniger breiten Lichtbündeln auf. Aenderung der Selbstinduktion, Kapazität und Funkenstrecke sind von Einfluß auf die Intensität des Leuchtens und sind daher während der Versuche zu variieren.

Mit dieser Versuchsanordnung wurden Hunderte von organischen Verbindungen auf ihre Leuchtfähigkeit geprüft, in den allermeisten Fällen mit negativem Ergebnis. Bei niederen elektrischen Spannungen bleiben die Dämpfe dunkel, bei höheren werden sie von grünen Funken durchschlagen und sehr schnell zersetzt.

Einige wenige Klassen von Stoffen machen von diesem Verhalten eine Ausnahme und sind gerade hierdurch die Veranlassung zu weiteren Forschungen und der Ausgangspunkt zur Verfolgung merkwürdiger Gesetzmäßigkeiten geworden.

Leuchtfähigkeit wird überwiegend bei Stoffen der aromatischen Reihe angetroffen und ferner bei ähnlichen zyklischen Verbindungen. In der aliphatischen Reihe ist das Auftreten der Lumineszenz eine Seltenheit und kann nur bei einigen wenigen einfacheren Aldehyden und Ketonen beobachtet werden.

5. Da man durch Druckerniedrigung schließlich in den meisten Dämpfen ein Leuchten hervorrufen kann, so hat man sich vorzustellen, daß in den als Ausnahme erkannten Stoffen im Gegensatz zu allen anderen das Lumineszenzvermögen so stark vorhanden ist, daß es selbst noch bei höherem Druck ein Leuchten zuläßt. Diese Ausnahmen umfassen also solche Substanzen, die im Besitz des größten Lumineszenzvermögens sind.

Wenn in den folgenden Zeilen von dem Lumineszenzvermögen die Rede ist, so ist des bequemen Ausdrucks halber darunter die mit der beschriebenen Versuchsanordnung ermittelte Fähigkeit zum Leuchten zu verstehen. Wenn daher eine Verbindung als nicht lumineszenzfähig hingestellt ist, so hat das den Sinn, daß ihr unter Luftdruck stehender Dampf durch Teslaströme nicht zum Leuchten angeregt werden kann. Daß bei gehöriger Druckverminderung doch noch Leuchten eintreten kann, ist bei der vorzutragenden Auffassung zwar stets zu berücksichtigen, hat aber vorerst keine weitere Bedeutung für unseren Gedankengang.

6. Die Farbe des Leuchtens hängt von der chemischen Konstitution der verdampften Substanz ab und ist bald violett bis blau, bald grün bis orange. Vorherrschend sind jedoch die violetten und

blauen Lumineszenzerscheinungen, während man andersfarbigen nur selten begegnet. Ausgedehntere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Lumineszenzvermögen und chemischer Konstitution unter Berücksichtigung der Lumineszenzfarben gestatteten, regelmäßige Beziehungen abzuleiten, welche dem großen Einfluß der Auxochrome auch auf diesem der Farbenchemie scheinbar ganz fernliegendem Gebiete in aller Schärfe erkennen ließen. Diese Beziehungen können folgendermaßen ausgesprochen werden: Die Auxochrome begünstigen bei Benzolderivaten das Lumineszenzvermögen. Sie begünstigen ferner die violette bis blaue Farbe des Leuchtens.

Konstitutive Einflüsse, die in der Farbenchemie den Auxochromen gleichwertig sind, erweisen sich auch bezüglich des Leuchtvermögens von gleicher Wirkungsweise. Wie die Auxochrome selbst, erzeugen und erhöhen sie dieses Vermögen und bevorzugen ebenfalls die violette bis blaue Lumineszenzfarbe.

Die Stammsubstanz aller der in Frage kommenden Stoffe, nämlich das Benzol selbst, leuchtet nicht oder höchstens nur so schwach, daß man keine sichere Entscheidung hierüber treffen kann. Umso augenfälliger wird jedoch das Leuchten bei auxochromhaltigen Derivaten, das in vielen Fällen so intensiv ist, daß es in einem verdunkelten Zimmer noch auf mehrere Meter Entfernung sehr deutlich sichtbar wird.

7. Die Aminogruppe äußert ihren Einfluß kräftig. Das Anilin leuchtet schön violett; desgleichen verhalten sich seine Homologen, z. B. die Toluidine und Xylidine.

Die Diaminoderivate des Benzols erstrahlen in hellerem Licht und sprechen noch leichter an als die Monamine. So leuchtet etwa das p-Phenylendiamin sehr schön.

Auch andere weniger einfache Kohlenwasserstoffe gewinnen durch die Einführung der Aminogruppe Lumineszenzvermögen. So leuchtet das p-p′-Diaminodiphenylmethan sehr leicht, obgleich dem Diphenylmethan selbst diese Eigenschaft nicht zukommt.

Ist der Kohlenwasserstoff selbst schon leuchtfähig, so sind dies seine Aminoderivate in noch höherem Maße. Obwohl die beiden Naphtylamine wie das Naphtalin selbst blau lumineszieren, senden die ersteren ein viel intensiveres Licht aus und sprechen schon bei bedeutend niederer elektrischer Spannung an.

8. Alkylierung erhöht in der Regel das Lumineszenzvermögen. Dimethyl- und Diäthylanilin sind viel leichter erregbar als Anilin und leuchten in einem sehr schönen hellen Violett. Sehr kräftig leuchtet ferner das Tetramethyldiaminodiphenylmethan.

Substanzen, deren Dämpfe sich durch ganz besondere Leuchtfähigkeit auszeichnen, sind Dimethyl-p-phenylendiamin und Dimethyl-β-naphtylamin. Diese Stoffe sprechen schon bei geringen Spannungen an, erfordern also nur wenig elektrische Energie und liefern trotzdem das violette Licht mit großer Intensität. Auch Dimethyl-α-naphtylamin leuchtet sehr schön und leicht.

9. Parallel mit der Verminderung der auxochromen Kraft des Stickstoffs infolge von Acylierung läuft die Verringerung des Lumineszenzvermögens. So entsteht aus dem violett leuchtenden Anilin durch Acylierung das nur noch ganz schwach schimmernde Acetanilid. Andere aromatische Amine unterliegen einer analogen Einbuße der Leuchtfähigkeit, welche manchmal ganz verschwindet. Sogar die Naphtylamine, welche durch sehr schöne Lumineszenz ausgezeichnet sind, gehen dieser Eigenschaft fast ganz verlustig. Benzoylierung hat in allen Fällen denselben gegnerischen Einfluß.

Alle diese Beispiele verraten die hemmende Wirkung der Acylierung völlig unzweideutig und offenbaren den großen Unterschied gegenüber der Alkylierung. Genau so wie bei der Körperfarbe wirkt auch bei der Lumineszenz Alkylierung der Aminogruppe befördernd, Acylierung hemmend.

Bei äußerst kräftig leuchtenden und sehr leicht ansprechenden Verbindungen ist natürlich die Acetylierung nicht ausreichend, das Leuchten zu unterdrücken. Damit in voller Uebereinstimmung erweist sich die Tatsache, daß das Acetylderivat des prachtvoll leuchtenden Dimethyl-p-phenylendiamins immer noch im Besitze der blauen Lumineszenz ist. In diesem Stoff, dessen Konstitution durch die Formel $CH_3CONH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ ausgedrückt ist, hat eben nur die Aminogruppe des Dimethyl-p-phenylendiamins $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ eine Schwächung erlitten, während die Dimethylaminogruppe, die wir ja schon als von ganz außerordentlicher Wirksamkeit erkannt haben, noch unverändert zugegen ist.

10. Zyklische Verkettung stört den Stickstoff nicht an Ausübung seiner auxochromen Funktionen, und ebensowenig wird die Leuchtfähigkeit verhindert. Tetrahydrochinolin und gerade so dessen N-Methylderivat lumineszieren in einem rotstichigen Violett. Chinolin selbst, in welchem der Stickstoff zwar gleichfalls zyklisch gebunden, aber in nicht auxochromer Form vorhanden ist, besitzt keinerlei Leuchtvermögen; es verhält sich gegen Teslaströme ganz gleichgültig und wird wie jede andere gut isolierende organische Substanz nur bei den höchsten Spannungen von scharfen, knatternden, grünen Funken durch-

schlagen, welche hie und da sogar das Gefäß durchbohren oder zertrümmern.

Ein anderes Beispiel für die Erhaltung der Lumineszenz bei zyklischer Verkettung des auxochromen Stickstoffs tritt uns im Dihydromethylketol entgegen, in einer Substanz, die wie das ihm chemisch sehr ähnliche Anilin schön violett leuchtet. Das Methylketol selbst enthält zwar noch den Stickstoff in auxochromer Form und ist darum noch leuchtfähig; es entfernt sich jedoch in chemischer Hinsicht schon weit vom Anilin, und entsprechend zeigt sich, daß die Farbe der Lumineszenz von violett abrückt und gelb wird.

Das sich aus zwei Benzolringen aufbauende Karbazol enthält seinen Stickstoff in ähnlicher Weise als Auxochrom; da es dem Anilin beträchtlich näher steht, ist seine Lumineszenz wieder schön violett.

11. Stickstoff in chromophorer Form bewirkt kein Leuchten, ja ganz im Gegenteil lähmt er die in der Stammsubstanz vorhandene Lumineszenz völlig. Nicht bloß, daß Nitrobenzol $C_6H_5 . NO_2$ und Azobenzol $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$ des Leuchtvermögens bar sind, sondern auch die Nitro- und die Azoderivate des Anilins sind dieser Eigenschaft beraubt. Auch Nitronaphtalin lumineszieret nicht, obgleich dies Naphtalin mit blauer Farbe tut.

Die Benzylidenverbindungen der Aniline leuchten nicht, eine Tatsache, welche als vorzügliche Bestätigung der Theorie über den lumineszenzbegünstigenden Einfluß der Auxochrome dienen kann. Durch die Reaktion mit Benzaldehyd:

$$C_6H_5 . NH_2 + OCH . C_6H_5 = C_6H_5 . N : CH . C_6H_5 + H_2O$$

wird die auxochrome Kraft des Stickstoffs vernichtet. Die entstehende Verbindung enthält ihn als Chromophor in der Azomethingruppe und muß deshalb auf Leuchtfähigkeit verzichten. Wie tiefgreifend der hemmende Einfluß infolge dieser Reaktion ist, geht sehr schlagend daraus hervor, daß selbst die Benzylidenverbindungen von gut leuchtenden Substanzen wie β-Naphtylamin oder gar von Dimethyl-p-phenylendiamin gezwungen sind, einer Lumineszenz zu entsagen.

12. Die Hydroxylgruppe ist ein schwaches Auxochrom und äußert, wenn bloß einmal vorhanden, nur mäßigen Einfluß; daher kommt es, daß einwertige einfache Phenole noch keine Neigung zur Lumineszenz aufweisen.

Aus der großen Zahl einwertiger Phenole heben sich einige wenige durch eine besondere Eigentümlichkeit ab. Solche, die ein Alkyl in p-Stellung zum Hydroxyl enthalten, leuchten, jedoch noch nicht violett, sondern grün bis gelb. Als Vertreter dieser Substanzen seien genannt: p-Kresol, m-Xylenol, Pseudocumenol und p-Amylthymol.

Phenole, die sich von leuchtfähigen Kohlenwasserstoffen ableiten, lumineszieren gleich ihrer Muttersubstanz. Sowohl Naphtalin wie auch die beiden Naphtole leuchten violettblau.

Die Gegenwart zweier oder mehrerer Hydroxyle erhöht das Leuchtvermögen. Brenzkatechin, Resorcin und Pyrogallol leuchten violett, allerdings nur mit sehr geringer Intensität. Kräftig lumineszierend dagegen und zwar mit der gleichen Farbe das Hydrochinon. Tatsachen, die beweisen, daß die Wirkung der Auxochrome keine additive ist und wesentlich von der Konstitution abhängt.

13. Alkylierung des Hydroxyls hindert die Lumineszenz nicht[1]); häufig sprechen die Alkylderivate sogar etwas leichter an als die freien Phenole. Der befördernde Einfluß der Alkylierung zeigt sich am Thymol, das selbst nicht leuchtet, aber einen violett schimmernden Aethyläther liefert.

Der Mono- und der Diäthyläther des Hydrochinons leuchten schön, desgleichen auch die Methyläther. Die Aether der anderen mehrwertigen Phenole leuchten alle nur schwach; dies sind: Gujakol, Veratrol, Resorcindimethyläther, Pyrogallol- und Phloroglucintrimethyläther. Von größter Wichtigkeit ist, daß auch Oxyhydrochinontrimethyläther nur schlecht lumineszierte, obgleich diese Verbindung drei Methoxyle, von welchen sich zwei sogar in p-Stellung wie beim Hydrochinondimethyläther befinden, enthält. Diese merkwürdige Tatsache beweist aufs neue, daß Auxochrome sich nicht rein additiv verhalten.

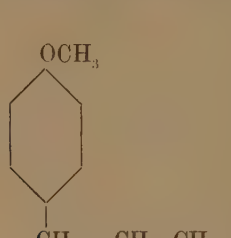
Schön leuchtende Verbindungen treffen wir in der Naphtalinreihe; es seien als Beispiele die Aether der beiden Naphtole und ferner der Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins genannt.

Bei allen diesen Stoffen schwankt die Farbe der Lumineszenz zwischen violett und blau; diese Farbe stellt sich aber auch ein bei den Aethern der einwertigen Phenole, insofern sie überhaupt leuchten. So gibt das gelbleuchtende Amylthymol einen violett lumineszierenden Aethyläther.

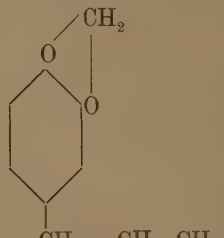
Die Aether der einfacheren einwertigen Phenole leuchten meist nicht, also z. B. Anisol und Phenetol. Auch Anethol lumineszierte nicht. Tritt jedoch in diese Verbindungen noch ein auxochromes Sauerstoffatom ein, wie etwa im Safrol oder auch im i-Safrol, so

[1]) Wirkt also nicht hemmend wie bei der Farbe. Diese scheinbar einander entgegengesetzten Tatsachen finden ihre Erklärung im vierten Abschnitt. Die hemmende Wirkung bei farbigen Phenolen rührt von der Gegenwart des Chromophors her und hat mit den wahren auxochromen Eigenschaften des Sauerstoffs nichts zu tun.

macht sich sofort wieder die blaue Lumineszenz, und zwar gleich kräftig, bemerkbar. Das dem i-Safrol nahestehende Eugenol leuchtet



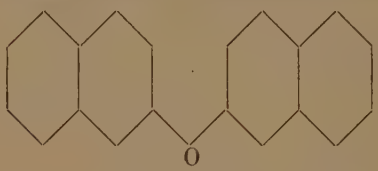
Anethol



i-Safrol.

nur schwach, vielleicht deswegen, weil die beiden Sauerstoffatome nicht zyklisch verkettet sind.

Aryläther leuchtender Phenole sind ebenfalls leuchtfähig. Wie β-Naphtol, so lumineszieret auch β-Naphtyläther violettblau.



β-Naphtyläther.

Hingegen leuchtet Phenyläther $C_6H_5OC_6H_5$ ebensowenig wie Phenol selbst.

14. Acylierung des Hydroxyls vernichtet den auxochromen Charakter, zugleich aber auch das Lumineszenzvermögen. Nicht nur die Acetylderivate von Brenzkatechin und Resorcin leuchten nicht mehr, sondern auch diejenigen des Hydrochinons und der Naphtole sind dieser Fähigkeit verlustig gegangen. Sogar der acetylierte Monoäthyläther des Hydrochinons $CH_3COOC_6H_4OC_2H_5$, der immer noch die allerdings nur schwach auxochrome Gruppe OC_2H_5 enthält, lumineszieret nicht mehr.

Der Unterschied zwischen Alkylierung und Acetylierung tritt wie in der Farbenchemie, ja eher noch etwas deutlicher, hervor. Während Alkylierung des Hydroxyls das Leuchtvermögen häufig etwas verstärkt, in der Regel mindestens nicht wesentlich schwächt, wird es durch Acetylierung gänzlich erstickt.

15. Außer der Wirkung von Amino- und Hydroxylgruppe unterwirft sich die Lumineszenz noch anderen auxochromen Ein-

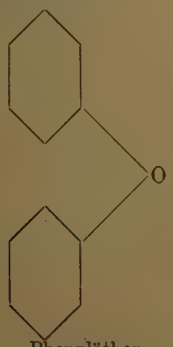
flüssen, wobei der Parallelismus mit den analogen Beeinflussungen der Körperfarbe auf Schritt und Tritt gewahrt bleibt.

Zunächst sei auf die Bedeutung des Molekulargewichts hingewiesen. Benzol C_6H_6 und Toluol $C_6H_5 . CH_3$ lumineszieren nicht, Hexaäthylbenzol $C_6(C_2H_5)_6$ dagegen, dessen Molekül etwa dreimal größer ist, vermag violett, allerdings nur schwach, zu leuchten. Da trotz dieser großen Steigerung des Molekulargewichts die Lumineszenz nicht besonders kräftig auftritt, so müssen wir schließen, daß die Größe des Moleküls ein Faktor von verhältnismäßig geringem Ausschlag ist.

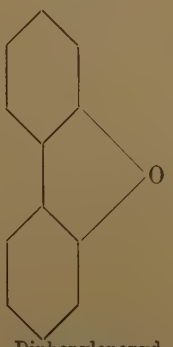
16. Der große Einfluß der Anellierung von Benzolringen spiegelt sich an verschiedenen Substanzen mit großer Schärfe. Während Benzol noch nicht leuchtet, tut dies das aus ihm durch Anellierung eines Benzolrings entstehende Naphtalin mit blauem Licht. Anellierung eines zweiten Benzolrings unterstützt die des ersten, und so erhalten wir im Phenanthren und Anthracen schön violett leuchtende Stoffe.

Noch andere Beispiele können angeführt werden. Phenol, Anisol und Phenetol leuchten alle nicht, wohl aber die entsprechenden Verbindungen der Naphtalinreihe, also die Naphtole und ihre Aether. Auch die Naphtylamine bilden schöne Belege, denn sie lumineszieren leichter und intensiver als das um einen Benzolring ärmere Anilin.

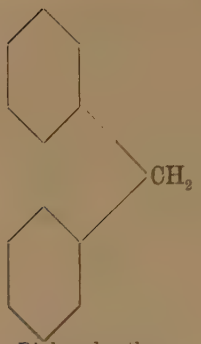
17. Die Wirkung dichterer Verkettung des Kohlenstoffskeletts offenbart sich an mancherlei Substanzen. In erster Linie sei auf das Biphenyl $C_6H_5 . C_6H_5$ die Aufmerksamkeit gelenkt, das durch Zusammengliederung zweier Benzolringe gebildet ist und das blau leuchtet, obgleich Benzol selbst nicht lumineszieret. Deutlicher macht sich der Wert einer derartigen Verkuppelung zweier Ringe an Verbindungen wie Diphenylenoxyd und Fluoren bemerkbar, die im Gegensatz zum Phenyläther und Diphenylmethan leuchten und zwar mit violettblauer Farbe:



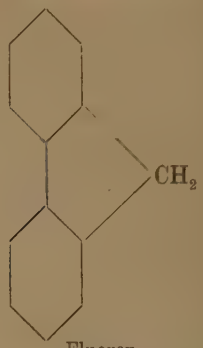
Phenyläther



Diphenylenoxyd



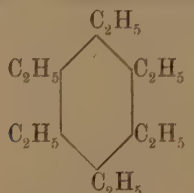
Diphenylmethan



Fluoren.

Andersartige dichtere Verknüpfungen von Kohlenstoffresten vollziehen sich, wenn einfache in doppelte Bindungen übergehen. Ein hierher gehöriger Fall ist der Vergleich des Dibenzyls $C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$ mit Stilben $C_6H_5—CH = CH—C_6H_5$. Von diesen beiden Stoffen flackert der erstere in gelblichem Schimmer, während der zweite mit blauvioletter Farbe leuchtet. Wiederum äußert also die dichtere Verkettung einen den Auxochromen analogen Einfluß.

18. Der Sitz des Lumineszenzvermögens ist bei den Benzolderivaten im Benzolring zu suchen, denn das einzige Gemeinsame folgender fünf Verbindungen, welche die wichtigsten typischen Fälle leuchtfähiger Substanzen darstellen, ist allein nur der Benzolring:



Hexaäthylbenzol

Anilin

Hydrochinon

Biphenyl

Naphtalin.

Diese Verbindungen leuchten alle violett bis blau, so daß also die Schlußfolgerung sich zunächst nur auf diese allerdings auch weitaus am häufigsten vorkommende Lumineszenzfarbe zu beschränken hätte. Zieht man jedoch in Betracht, daß alle möglichen Abstufungen der Nüance der Lumineszenzfarbe vorkommen, die sich bis nach grün und gelb hereinziehen, so wird man ohne den geringsten Anstand im allgemeinen auch bei den wenigen andersfarbig leuchtenden Stoffen den Sitz der Lumineszenz in den Benzolring zu verlegen haben.

Die Erkenntnis, daß im Benzolring der Sitz der Lumineszenz zu suchen ist, ist nach mehreren Richtungen hin von großem Wert. Wir heben zunächst nur die eine Konsequenz hervor, die darin besteht, daß man eine wesentliche Einwirkung der Auxochrome auf die Eigenschaften und Eigentümlichkeiten, d. h. auf den Zustand des Benzolrings anzunehmen hat. Mit anderen Worten: Bei den spezifischen Wirkungen der Auxochrome wird der Benzolring in Mitleidenschaft gezogen.

II. Das Fluoreszenzvermögen.

19. In einer ohne besondere Hilfsmittel leicht erzeugbaren Weise treten uns Lumineszenzerscheinungen unter dem Deckmantel der Fluoreszenz entgegen. Während bei den beschriebenen Leuchterscheinungen elektrische Energie in Licht umgewandelt wird, vollzieht sich bei der Fluoreszenz eine Umänderung von Licht in andersfarbiges Licht. Zur Erregung der Erscheinung ist also Bestrahlung mit Licht erforderlich, das von der fluoreszenzfähigen Substanz aufgenommen und verarbeitet wird. Infolge der Lichtabsorption wird die Substanz lumineszierend und emittiert Licht, das jedoch in der Hauptsache andersartig als das erregende, nämlich von größerer Wellenlänge ist. Ist z. B. das erregende Licht ultraviolett, so ist die Farbe der Fluoreszenz violett; oder ist ersteres violett, so erweist sich letztere als blau bis grün u. s. w.

Die Auxochrome sind berufen, auch bei den Fluoreszenzerscheinungen eine ganz hervorragende Rolle zu spielen. Sie sind im stande, das Fluoreszenzvermögen hervorzurufen und zu steigern, dasselbe überhaupt in analoger Weise wie bei der Teslalumineszenz zu beeinflussen. Wir wollen indessen auf die Analogie und die Gesetzmäßigkeiten in diesem Vortrag nur kurz eingehen und nur die für die Auxochromtheorie wesentlichen Punkte hervorheben, da ich vor einiger Zeit[1]) in

[1]) Diese Sammlung Bd. 11 [1906].

einer der Fluoreszenz allein gewidmeten Monographie ausführlich die maßgebenden Gesichtspunkte dargelegt habe.

20. Für die violett bis blau fluoreszierenden Verbindungen läßt sich auf experimentellem Wege eine Brücke schlagen zu den in gleicher Farbe mit Teslaströmen lumineszierenden Stoffen. Man kann zeigen, daß die Dämpfe der violett bis blau fluoreszierenden Substanzen durch Teslaströme erregbar sind und dann violett bis blau lumineszieren.

Beweisende Beispiele sind Anthranilsäureester und Dimethylhydrochinonkarbonsäureester, ferner die Naphtylamine und ihre Alkylderivate. Auch Kohlenwasserstoffe können angeführt werden, so Anthracen und Phenanthren.

Dieser experimentelle Befund ist von Wichtigkeit und zwingt uns, die violett bis blau fluoreszierenden Benzolderivate einzureihen in diejenige Klasse von Stoffen, die sich durch die violette bis blaue Teslalumineszenz auszeichnen. Wir müssen schließen, daß bei diesen Benzolderivaten das Vermögen zur Emission von Licht ein für allemal vorhanden ist und daß trotz der verschiedenen Art der Erregung dieselbe Ausstrahlung zu stande kommt.

Der allen lumineszenz- und fluoreszenzfähigen Benzolderivaten gemeinsame Bestandteil ist nur der Benzolring; in diesem muß also der Sitz des Emissionsvermögens zu suchen sein. Da sich für andere Klassen von Stoffen, etwa für Pyridinderivate, ebenfalls das Vorhandensein eines ähnlichen Sitzes des Vermögens zur Emission nachweisen läßt, so habe ich für solche Träger der Lichtausstrahlung eine allgemeine Bezeichnung, nämlich Luminophor, vorgeschlagen.

Hiernach ist im Anthranilsäureester der Benzolring als Luminophor anzusehen. Da das Benzol selbst nicht oder nur sehr schwer mit Teslaströmen zur Lumineszenz und auch mit Lichtstrahlen nicht zur sichtbaren Fluoreszenz gebracht werden kann, so ist sicher, daß der Benzolring erst durch Substitution die Eigenschaften eines kräftigen Luminophors gewinnt.

Aus den Teslaversuchen erkennen wir, daß Auxochrome die luminophoren Eigenschaften stärken; es soll nun in kurzen Zügen geschildert werden, wie man auch aus der Fluoreszenz zum gleichen Ergebnis gelangt.

21. Vorher seien jedoch einige allgemeine Bemerkungen, die das Verständnis erleichtern, eingeschaltet.

Obgleich violett und blau als häufigste Fluoreszenzfarben angetroffen werden, sind auch andere Farbentöne nicht gerade selten.

So fluoreszieren viele gelbe Stoffe grün. Auch in diesem Falle wird man zweifelsohne den Benzolring als Luminophor anzusprechen haben; denn ähnlich wie bei den Teslaversuchen hängt die Farbe der Lumineszenz von der Natur und der Zahl der Substituenten ab und zeigt je nachdem, ohne daß eine scharfe Grenze besteht, alle Nüancen von violett über blau nach grün u. s. w. Bei der Fluoreszenz kann sogar ein und dieselbe Substanz je nach den äußeren Bedingungen diesen Wechsel der Nüance zeigen; so fluoresziert der o-Aminozimtsäureester in Ligroin violett, in Benzol blau und in Alkohol grün. Daß Teslalumineszenz und Fluoreszenz auch bei den nicht violett bis blau leuchtenden Stoffen zusammenfallen können, zeigt sich beim Methylketol, dessen Dampf gelb leuchtet, und das in festem Zustande gelb, gelöst in Eisessig grün, in Alkohol blaugrün und in Benzol violett fluoresziert.

Das Zustandekommen der Fluoreszenz ist an kompliziertere Bedingungen geknüpft als das der Teslalumineszenz [1]). Während für die letztere die Verknüpfung des Benzolrings mit einem Auxochrom genügt, bedarf die erstere noch des Vorhandenseins gewisser Gruppen, die ich Fluorogene benannt habe. Ein Beispiel möge dieses Ergebnis der Beobachtung klarlegen. Im Dimethylanilin ist das kräftige Auxochrom $N(CH_3)_2$ gekettet an einen Benzolring; darum zeigt die Substanz sehr schönes violettes Leuchtvermögen bei der Untersuchung mit Teslaströmen. Fluoreszenz zeigt sich noch keine; diese macht sich erst bemerkbar, wenn noch eine Gruppe, etwa ein Karboxyl, eingeführt wird, denn Dimethylanthranilsäure fluoresziert stark violett. Der gegebenen Definition entsprechend ist also das Karboxyl unter die Fluorogene einzureihen.

Die Fluorogene sind, wie in der speziellen Fluoreszenztheorie entwickelt wird, von chromophorer Natur; indessen darf man diese Erkenntnis nicht umkehren und nicht erwarten, daß jedes Chromophor sich ohne weiteres fluoreszenzerregend äußern könne.

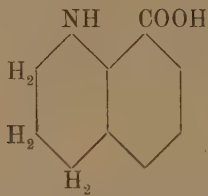
22. Die Aminogruppe als kräftiges Auxochrom begünstigt die Fluoreszenz in hohem Grade. Die Benzoësäure, ihr Amid und ihre Ester fluoreszieren nicht, wohl aber deren Aminoderivate. Die Anthranilsäure, deren Amid und Ester, fluoreszieren in Lösungen violett. Stärker tut dies noch die Dimethylanthranilsäure, woraus der vorteilhafte Einfluß der Alkylierung deutlich hervorgeht.

[1]) Vergl. dazu die sehr wichtigen Entdeckungen über ultraviolette Fluoreszenz von J. Stark u. R. Meyer, Physik. Zeitschr. 8, 250 [1907]. — In unserem Vortrage handelt es sich stets nur um sichtbare Fluoreszenz.

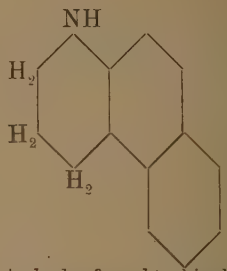
Terephtalsäure fluoresziert nicht, hingegen die Amino- und die Diaminoterephtalsäure.

Zimtsäure und ihre Ester weisen kein Fluoreszenzvermögen auf, dagegen die o-Aminoderivate dieser Substanz ein sehr kräftiges.

Ringförmige Verkettung des Auxochroms stört die Fluoreszenz nicht; so fluoresziert gleich der Anthranilsäure die Tetrahydrochinolinkarbonsäure und gleich dem β-Naphtylamin das Tetrahydro-β-naphtochinolin.



Tetrahydrochinolinkarbonsäure



Tetrahydro β-naphtochinolin.

Von ringreicheren Chromogenen seien Naphtalin, Chinoxalin und Phenazin aufgezählt, deren Moleküle ebenfalls erst nach Einführung einer Aminogruppe fluoreszierend werden.

Acylierung schwächt die auxochrome Kraft der Aminogruppe und stört oder vernichtet die Fluoreszenz. Acetyl- und Benzoylderivate der Anthranilsäure fluoreszieren nicht mehr.

Salzbildung bringt die Fluoreszenz zum Verschwinden. Auf Zusatz von Säuren fluoreszieren Anthranilsäure und o-Aminozimtsäure nebst ihren Derivaten nicht mehr; desgleichen verhalten sich z. B. die Naphtylamine.

23. Die Hydroxylgruppe als schwaches Auxochrom ist viel weniger geeignet zur Hervorbringung von Fluoreszenz. Erst die Ueberführung in das Salz, also etwa in die Gruppe ONa oder der Eintritt eines zweiten Hydroxyls hat kräftigen Einfluß.

Die o-Oxybenzoësäure oder Salizylsäure, die das Karboxyl als Fluorogen enthält, fluoresziert nur äußerst schwach, so daß zum Nachweis dieser Eigenschaft sehr sorgfältige Versuchsanordnungen gehören. Alkalische Lösungen der Salizylsäure fluoreszieren dagegen schon so deutlich violett, daß man die Beobachtung im Tageslicht mit bloßem Auge vornehmen kann. Aehnliches finden wir beim Salizylaldehyd, in welchem als Fluorogen die Aldehydgruppe zugegen ist, und der erst in Form eines Salzes fluoresziert.

Eine große Anzahl hierher gehöriger Verbindungen enthält zwei

Hydroxyle, so die durch ihre violette bis blaue Fluoreszenz ausgezeichnete Dioxyterephtalsäure und deren Ester. Auch das Dicyanhydrochinon, mit dem Cyan als Fluorogen, fluoresziert schön. Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome durch Alkalimetalle, also Salzbildung, hindert das Zustandekommen der Fluoreszenz nicht, beeinflußt sie aber doch sehr stark und zwar in der Regel so, daß ihre Farbe größeren Wellenlängen zurückt. Dioxyterephtalsäureester fluoresziert in Alkohol blau, auf Zusatz von Alkali rot.

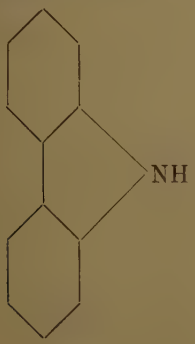
Alkylierung der beiden Hydroxyle löscht die Fluoreszenz nicht aus, wohl aber verschiebt sich ihre Farbe etwas und zwar in der Richtung nach kleineren Wellenlängen. So fluoreszieren sehr schön Dimethoxyterephtalsäure nebst Estern, ferner Dicyanhydrochinondimethyläther. Fluoreszierende Derivate des Hydrochinondimethyläthers sind sehr zahlreich, hingewiesen sei nur noch auf den zugehörigen Aldehyd und auf viele Ketone.

Acylierung wirkt anders wie Alkylierung; sie vernichtet die Fluoreszenz wie z. B. im Falle des Diacetyl- und des Dibenzoyldioxyterephtalsäureesters.

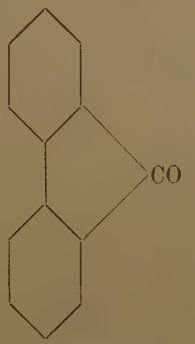
24. Auch die sonstigen auxochromen Einflüsse verraten ihre Fluoreszenzbegünstigung offenkundig.

Die Anellierung eines Benzolrings ist wirksam in den höher molekularen Kohlenwasserstoffen; so leiten sich vom nicht fluoreszierenden Naphtalin Verbindungen ab wie Anthracen, Phenanthren und ringreichere Substanzen, die alle durch Fluoreszenz ausgezeichnet sind.

Auch dichterer Zusammenschluß im Kohlenstoffskelett hat günstigen Einfluß. Diphenylamin fluoresziert nicht, wohl aber Carbazol. Ein weiteres Beispiel dieser Art tritt uns im Benzophenon entgegen, das kein Fluoreszenzvermögen aufweist, aber durch Verkettung seiner



Carbazol



Fluorenon.

Benzolringe, indem es in Fluorenon übergeht, diese Eigenschaft gewinnt. Fluorenon fluoresziert prächtig gelb, wie man besonders leicht konstatieren kann, wenn man als Beleuchtung das durch ein blaues Glas filtrierte Licht einer Quecksilberlampe benutzt.

Aethylenbindungen können sich den Auxochromen ähnlich verhalten. Stilben $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ fluoresziert schwach, Diphenylbutadiën $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ bedeutend kräftiger violett. Die Aethylenverbindung ist von besonderem Interesse, da sie in diesen Stoffen zugleich mit der Funktion eines Auxochroms die eines Fluorogens ausübt.

III. Andere Lumineszenzerscheinungen.

25. Außer durch elektrische Oszillationen und durch Licht können Lumineszenzerscheinungen auch durch andere Energiearten erregt werden. Schon die mechanischen Einwirkungen des Zerschlagens und Zerdrückens fester Körper rufen in vielen Fällen eine Lichtentwicklung, die sogenannte Tribolumineszenz, hervor. Indessen haben sich für diese Erscheinung, trotzdem sich schon verschiedene Forscher damit befaßt haben, noch sehr wenig Regelmäßigkeiten feststellen lassen, wahrscheinlich deswegen, weil eine Reihe äußerer Umstände, wie etwa Form und Alter der Kristalle von mitbestimmendem Einfluß sind und infolgedessen die meisten Beziehungen verschleiern [1]).

Andere Energiearten, für welche umfassende Untersuchungen vorliegen, sind die Kathodenstrahlen und die Radiumstrahlen.

26. Das Verhalten der Stoffe gegen Kathodenstrahlen wurde sehr ausführlich von Goldstein [2]) studiert. Er stellte zunächst fest, daß feste organische Körper vorzugsweise aus der aromatischen Reihe leuchtend werden und dann ein diskontinuierliches Emissionsspektrum geben. Flüssige Körper werden durch flüssige Luft gekühlt und so ebenfalls auf den festen Zustand gebracht.

Goldstein teilt die in Betracht kommenden Stoffe in drei Gruppen ein. Die erste Gruppe liefert nur kontinuierliche Spektren etwa Salizylsäure, Phtalsäure, Resorcin, Brenzkatechin.

Zur zweiten Gruppe sind solche Stoffe zu rechnen, die sowohl ein kontinuierliches wie ein diskontinuierliches Spektrum liefern, wobei die beiden Spektren nacheinander auftreten und das diskontinuierliche dem kontinuierlichen nachfolgt. Das Leuchten mit diskontinuierlichem

[1]) Trautz, Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 1 [1905].
[2]) Verh. d. d. physik. Ges. **6**, 156 [1904].

Spektrum bleibt auch noch nach Aufhören der Einwirkung der Kathodenstrahlen bestehen und bedingt das Nachleuchten der fraglichen Stoffe. Primäres Leuchten und Nachleuchten sind von verschiedener Farbe. Bei farblosen Substanzen ist das primäre Licht zumeist blau, wird aber nach einiger Zeit durch eine andere Farbe, bei Kohlenwasserstoffen, Halogenderivaten und Säuren durch Grün verdeckt.

Vertreter dieser zweiten Gruppe sind Benzoësäure, Paroxybenzoësäure, Terephtalsäure, Phenol.

Stoffe, die nur ein diskontinuierliches Spektrum erzeugen, gehören zur dritten Gruppe. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei diesen Stoffen die Lumineszenz in Wirklichkeit ebenfalls mit einem kontinuierlichen Blaulicht beginnt, das aber durch das gleich darauf einsetzende grüne, weißgelbe oder rote diskontinuierliche Leuchten verdeckt wird. Manche Kohlenwasserstoffe und Phenole sind in diese Gruppe einzureihen.

Für die Auxochromtheorie haben diese Lumineszenzerscheinungen großes Interesse, doch bedürfen die skizzierten Tatsachen noch einer weitgehenden Klärung. Das primär auftretende Leuchten ist vermutungsweise von ähnlichem Ursprung wie die durch Teslaströme oder durch Licht erzeugte Lumineszenz; es spricht außer der Häufigkeit der blauen Farbe auch das kontinuierliche Spektrum dafür. Das Nachleuchten und überhaupt das Licht mit diskontinuierlichem Spektrum hat wahrscheinlich mit dem primären Leuchten keinen tieferen Zusammenhang und rührt, wenn auch nicht gerade von Verunreinigungen, so doch von neu entstehenden Modifikationen oder vielleicht auch von Zersetzungen her. Auf jeden Fall muß der konstitutive Charakter des primären kontinuierlichen Lichtes unabhängig von dem des diskontinuierlichen studiert werden.

27. Die Untersuchungen mit Radiumstrahlen sind von mir selbst ausgeführt[1]). Die zu prüfende feste Substanz wurde auf ein passend geformtes Stück Kupferfolie gebracht und das Radiumpräparat (5 mg) in einer besonderen Vorrichtung weiter und weiter von ihm entfernt, bis für das in der Dunkelheit ausgeruhte Auge das Leuchten der Substanz verschwindet. Selbstverständlich ist die Methode mit subjektiven Fehlern behaftet; die Unterschiede im Leuchtvermögen sind aber häufig so groß, daß diesen Fehlern kein wesentlich störendes Moment beizumessen ist.

Als wirksame Strahlen kommen, da die Entfernungen vom

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2946 [1904]. — Ann. d. Chem. **344**, 34 [1906].

Radiumpräparat in der Regel beträchtliche sind, fast nur die β- und γ-Strahlen in Betracht. Da die in den Substanzen entstehende Lumineszenz sich durch einen starken Magneten sehr leicht ablenken läßt, so handelt es sich fast nur um die β-Strahlen, also um diejenige Strahlengattung, die auch in den Kathodenstrahlen vorliegt.

Auf kürzere Entfernung, etwa bis zu 6 cm vom Radium, leuchten sehr viele Stoffe und zwar sowohl aliphatische wie aromatische. Auch viele anorganische Verbindungen geraten ins Leuchten. Auf größere Entfernungen jedoch sprechen nur wenig Körper an. Hauptsächlich sind es wieder die aromatischen Verbindungen, die sich auszeichnen, und im großen ganzen sind es wieder dieselben Einflüsse, nämlich die Auxochrome oder auxochromähnlichen Gruppen, welche die Leuchterscheinungen begünstigen. Vielfach, etwa bei ringreichen Verbindungen, ist das Lumineszenzvermögen so vorzüglich, daß man zwischen Radiumpräparat und Substanz mehrere $^3/_4$ mm dicke Zinkbleche einschieben kann, ohne daß das Leuchten verschwindet.

Die Farbe der Lumineszenz ist bei gut leuchtenden Stoffen zumeist violett bis blau. Dies trifft zu für farblose Verbindungen; nicht farblose Stoffe leuchten im großen ganzen mit geringerer Intensität, so daß sich die Lumineszenzfarbe nicht immer mit Sicherheit angeben läßt. Rote Körper leuchten nur mäßig oder gar nicht, selbst auch dann nicht, wenn sie noch so prächtig fluoreszieren. Orangerote, schön fluoreszierende Stoffe wie das Imid des Succinylobernsteinsäureesters oder das 2,5-Dimethoxybenzalindandion zeigen eine gelbe Lumineszenz nur bis auf eine Entfernung von etwa 5 cm. Das farblose Phenanthren dagegen leuchtet blau, und die Lichterscheinung ist noch nach Zwischenschaltung von zwei Zinkblechen bemerkbar.

Vertieft sich die Körperfarbe über Rot hinaus, so scheint ein für das Auge sichtbares Leuchten nicht mehr möglich zu sein. Ich habe bis jetzt keinen violetten, blauen oder grünen Körper, der lumineszenzfähig wäre, auffinden können.

Zusammenfassend kann man sich dahin äußern, daß das durch Radiumstrahlen auf größere Entfernungen bewirkte Leuchten parallel läuft der Teslalumineszenz, und daß wohl das emittierte Licht von derselben Art ist wie bei letzterer. Wir können demnach aussprechen, daß solche aromatische Verbindungen, in welchen der Benzolring ein kräftiger Luminophor ist, nicht nur durch Teslaströme, sondern auch durch β-Radiumstrahlen erregbar sind. Man hat daher in den Radiumstrahlen ein einfaches Mittel, um in festen Körpern das Vorhandensein eines Luminophors nachzuweisen.

Dritter Abschnitt.

Einfluß der Auxochrome auf die magnetische Molekularrotation und auf das Brechungsvermögen.

Während die Lumineszenz Bezug hat auf die Emission und die Farbe auf die Absorption von Lichtstrahlen, während also diese Phänomene auf eine Erzeugung oder eine Vernichtung von Licht hinauslaufen, rühren andere optische Erscheinungen nur von Aenderungen im Gange der Strahlen her und haben mit der Intensität derselben nichts zu tun. Solche Erscheinungen sind die Brechung und die Zerstreuung des Lichts und ferner die Drehung der Ebene eines polarisierten Strahles im magnetischen Feld. Diese Erscheinungen sind an sehr zahlreichen organischen Verbindungen verfolgt worden, und jedesmal hat sich ergeben, daß die Gegenwart von Auxochromen große und charakteristische Abweichungen von den allgemeinen Regeln bedingt. Die Abweichungen sind am auffälligsten bei den Stoffen mit kräftigstem Lumineszenzvermögen, aber auch sonst laufen sie der Leuchtfähigkeit parallel, so daß das Bestehen eines gesetzmäßigen inneren Zusammenhangs aller dieser Erscheinungen nicht zu bezweifeln ist und als Grundlage zu weiteren Forschungen dienen kann.

I. Magnetische Molekularrotation.

1. Polarisierte Lichtstrahlen, die in der Richtung von Kraftlinien eine in einem magnetischen Felde befindliche Substanz passieren, erleiden eine Drehung ihrer Polarisationsebene um einen Winkel, der außer von der Länge der durchstrahlten Schicht und der Stärke des magnetischen Feldes in hohem Maße von der chemischen Konstitution der Substanz abhängt. W. H. Perkin, der tätigste und erfolgreichste Forscher auf diesem Gebiet, hat eine große Menge flüssiger organischer Stoffe untersucht[1]). Er hat, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, alle Messungen auf Wasser bezogen, d. h. es ist unter spezifischer Rotation einer Substanz diejenige Zahl zu verstehen, welche angibt, wie vielmal stärker die Substanz dreht als eine räumlich gleich große und gleich gestaltete und an die gleiche Stelle im magnetischen

[1]) Journ. chem. Soc. **69**, 1237—1247 [1896]. — Siehe auch Schönrock, Beziehungen zwischen der elektromagnetischen Drehung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammenhang. Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie, 1898. Bd. 1, Abt. 3. S. 791—865.

Feld gebrachte Menge Wasser von derselben Temperatur. Die Messungen beziehen sich auf das gelbe Natriumlicht.

Wie Perkin zeigte, machen sich regelmäßige Beziehungen bemerkbar, wenn man den Vergleich an der Molekularrotation durchführt. Diese Molekularrotation, die ich mit M R bezeichne, ist nach der Formel

$$M R = r \cdot \frac{M \cdot d}{m \cdot D}$$

zu berechnen, wobei unter r die spezifische Rotation, unter M und D Molekulargewicht und Dichte der Substanz und unter m und d die entsprechenden Größen für Wasser zu verstehen sind.

Die beobachteten Regelmäßigkeiten bestehen im Kern darin, daß man für die Elemente, Radikale und Gruppen Rotationsäquivalente festlegen kann, mit deren Hilfe sich additiv die Molekularrotation zum voraus berechnen läßt. Die von Perkin aus umfangreichem Material ermittelten Aequivalente sind[1]):

Kohlenstoff		0,515
Wasserstoff		0,254
Sauerstoff, alkoholisch		0,194
Karbonylgruppe	in Aldehyden	0,776
	in Ketonen	0,850
Karboxylgruppe		1,160
Cyangruppe		1,028
Stickstoff, in Aminen		0,717
Nitrogruppe		0,483
Chlor		1,733
Brom		3,562

2. Die mit Hilfe dieser Zahlen berechneten Molekularrotationen sind, solange es sich um aliphatische Verbindungen handelt, zumeist in genügender Uebereinstimmung mit den beobachteten Werten. Ganz anders in der aromatischen Reihe. Hier wird das Zusammenstimmen zur Ausnahme und Abweichungen bilden die Regel. Die Abweichungen können in extremen Fällen 100 % und mehr betragen.

Man könnte vermuten, daß die mehr als mangelhafte Uebereinstimmung die unrichtige Auswahl der der Rechnung zu Grunde gelegten Benzolformel als Ursache hätte. Dieser Einwand ist jedoch ganz hinfällig, wie das einfache Beispiel des Dimethylanilins schlagend zu erkennen gibt. Perkin fand für Dimethylanilin die Molekular-

[1]) Journ. chem. Soc. **55**, 753 [1889]; **67**, 255 [1895]; **69**, 1025 [1896]; **81**, 292 [1902].

rotation von 22,888 Einheiten. Auf Grundlage der Diagonalformel des Benzols berechnen sich nur 7,631 und auf Grundlage der Kekuléschen Formel 12,491 Einheiten, also in beiden Fällen Werte, die um ganz gewaltige Beträge hinter der beobachteten zurückstehen. Alle diese Benzolformeln versagen vollständig.

Dimethylanilin gehört zu den Substanzen, die durch Teslaströme mit am schönsten violett leuchten. Sein Benzolring ist also ein sehr guter Luminophor. Es gehört aber auch zu den Substanzen mit den größten Abweichungen der Molekularrotation, und so tritt uns hier an einer wohlbekannten Verbindung der Zusammenhang zwischen Lumineszenzvermögen und magnetischer Drehung zum erstenmal deutlich entgegen.

Wir ersehen aus diesem Beispiel und werden es noch durch andere bekräftigen, daß, wenn der Benzolring mit luminophoren Eigenschaften in hohem Maße begabt ist, er sehr große, magneto-optische Anomalien bewirkt.

3. Der Begriff der magneto-optischen Anomalie ist zahlenmäßig festzulegen. Um seiner Bedeutung jedoch nicht durch Hereinziehung von theoretischen Vorstellungen über die Konstitution des Benzols schon von vornherein Abbruch zu tun, sei nicht mit der absoluten, sondern mit einer relativen Anomalie gerechnet. Im folgenden ist stets unter dem Ausdruck magneto-optische Anomalie diejenige Zahl verstanden, die angibt, um wieviel ein Benzolderivat anomaler ist als Benzol selbst[1]).

Die magneto-optische Anomalie, für die ich den Buchstaben A benütze, ist für Benzol nach dieser Definition gleich Null. Die Berechnung von A etwa für einen homologen Kohlenwasserstoff $C_6H_5 . C_n H_{2n+1}$ gestaltet sich dann folgendermaßen: Nenne ich die Molekularrotation des Benzols selbst B, das Rotationsäquivalent des Kohlenstoffs C und das des Wasserstoffs H, so wäre, falls das Homologe ebenso anomal wie Benzol sich verhielte, für die Rotation die Zahl

$$B + nC + 2nH$$

zu erwarten. Tatsächlich wird aber der Wert MR beobachtet; die Differenz zwischen diesen beiden Werten ist die gesuchte Anomalie A, also:

$$A = MR - B - nC - 2nH.$$

Nach demselben Prinzip sind auch für die anderen Körperklassen die A-Werte zu ermitteln. Die Molekularrotation B des Benzols, welche

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 684 [1901].

die Basis der Anomalien darstellt und daher ein für allemal bekannt sein muß, beträgt 11,284 Einheiten.

Die zur Berechnung der Anomalien erforderlichen Molekularrotationen entstammen teils den Messungen Perkins; teils sind sie von mir selbst bestimmt worden mit Hilfe eines Apparates, der aus Mitteln der „Jubiläumsstiftung für die Deutsche Industrie" bestritten worden ist [1]).

4. Der Zusammenhang zwischen magneto-optischer Anomalie und Lumineszenz läßt sich kurz mit folgenden Worten aussprechen: Benzolderivate, die mit Teslaströmen in violetter bis blauer Farbe zu leuchten vermögen, zeichnen sich durch große Werte der magneto-optischen Anomalie aus, sind also viel anomaler als Benzol selbst. Durchschnittlich ist bei diesen Derivaten der Wert von A größer als ungefähr eine Einheit und kann mindestens bis zu 11 Einheiten betragen [2]).

Die A-Werte gehen ungefähr parallel dem Leuchtvermögen der Dämpfe, so daß im allgemeinen Stoffe mit größeren Anomalien leuchtfähigere Dämpfe liefern als solche mit kleinen. Vollständige Uebereinstimmung im parallelen Verlauf herrscht aber nicht und ist auch aus folgenden Gründen nicht zu erwarten.

Erster Grund. Die magnetische Molekularrotation ist, wie oben schon berührt, auch in der Fettreihe keine streng additive Eigenschaft. Die dadurch bei der Berechnung von A hervorgerufenen Fehler werden aber nicht sehr groß, wahrscheinlich nicht größer als bei aliphatischen Verbindungen sein und daher den parallelen Verlauf nur sehr wenig beeinflussen.

Zweiter Grund. Magnetische Anomalie kann außer vom Benzolring selbst auch noch von anderen Atomgruppen, welche sich Teslaschwingungen gegenüber indifferent verhalten, hervorgerufen werden. Magnetische, ohne gleichzeitige lichtelektrische Wirksamkeit findet sich insbesondere bei Doppelbindungen, welche nicht nur andere Gruppen beeinflussen, sondern auch selbst sehr stark beeinflußt werden. In dieser Hinsicht verhalten sich aliphatische und aromatische Substanzen ähnlich. Wird jedoch der Vergleich der Substanzen in geeigneter Art angestellt, so vermag man auch in diesen Fällen eine Uebersicht zu gewinnen.

Dritter Grund. Perkins Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 15°; die Versuche mit Teslaschwingungen dagegen werden

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 547 [1906].

[2]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 682 [1901].

beim Siedepunkt des betreffenden Stoffes, also bei einer anderen, dazu noch von Substanz zu Substanz wechselnden Temperatur angestellt. In Anbetracht dieses Umstandes und der ungleich großen Temperaturkoeffizienten der magnetischen Molekularrotation lassen diese Temperaturunterschiede nicht unerhebliche Verschiebungen voraussehen. Berücksichtigt man noch die Ungleichheit der Aggregatzustände, so sieht man, daß hier verschiedene nicht unerhebliche Fehlerquellen zusammenwirken. Diese Fehler ließen sich übrigens teilweise mittels entsprechender Korrektion eliminieren; ich habe aber jedwede Verbesserung der A-Werte vorerst noch unterlassen, da das Gesamtbild der auftretenden Gesetzmäßigkeiten im großen ganzen doch dasselbe bliebe und in seinen markantesten Zügen sich nicht veränderte.

Man sollte erwarten, daß diese drei Gründe zusammen einen so großen Einfluß äußerten, daß der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Leuchtvermögen und magnetischer Molekularrotation, wenn je vorhanden, sich doch wieder vollständig verwischte. Da dies nun aber nicht der Fall ist, da vielmehr der Parallelismus immerhin noch ziemlich scharf ausgeprägt ist, so darf man wohl mit vollem Rechte schließen, daß der Benzolring, wenn er die Eigenschaften eines kräftigen Luminophors annimmt, tiefeinschneidende Veränderungen erfahren hat.

Wenn wir auch zunächst noch keinerlei Anhaltspunkte haben, worin solche Veränderungen bestehen könnten, so ergibt sich doch aus diesem experimentellen Befund mit aller Sicherheit, daß irgend etwas Wechselfähiges im Benzolring vorhanden ist. Ohne daß wir uns irgendwelche Vorstellung über die Konstitution des Benzolrings machen, müssen wir voraussetzen, daß dieser Ring sich in von Substanz zu Substanz wechselnden Zuständen befinden kann, und daß sich seine Eigenschaften nach dem gerade herrschenden Zustand richten. Denjenigen Zustand, in welchem der Ring einem Benzolderivat das Maximum der Lumineszenz verleiht, nannte ich ursprünglich X-Zustand, später, als ein tieferes Eindringen in das Problem gelang, D-Zustand. Diese letztere Bezeichnung, deren Begründung im theoretischen Teile gegeben wird, habe ich seitdem beibehalten. Das Resultat der im nachstehenden dargelegten Regelmäßigkeiten lautet unter Benützung dieser Bezeichnung: Der Benzolring bewirkt eine umso höhere magneto-optische Anomalie, je ausgeprägter er sich im D-Zustand befindet.

5. Als starkes Auxochrom, das das Leuchten in höchstem Grad zu begünstigen vermag, steigert die Aminogruppe die Anomalie

ganz gewaltig. In der folgenden Tabelle, in welcher die Stoffe nach steigenden A-Werten geordnet sind, haben einkernige Mono- und Diamine und Alkylderivate derselben Platz gefunden. Die Zahlen sind in allen Fällen auf zwei Dezimalen abgerundet, da die Genauigkeit keine größere ist.

	A	M-R
Benzylamin	0,37	13,646
m-Toluidin	2,93	16,210
p-Toluidin	3,07	16,347
p-Chloranilin	3,33	17,066
Anilin	3,82	16,076
o-Toluidin	3,92	17,200
Tetrahydro-α-naphtylamin	4,22	20,058
Tetrahydrochinolin	4,80	19,619
Methylanilin	6,35	19,624
Dimethyl-p-toluidin	7,52	22,842
Dimethylanilin	8,59	22,888
Diäthylanilin	8,82	25,163
Dimethyl-p-phenylendiamin	10,97	26,239

Der günstige Einfluß der Alkylierung einer Aminogruppe macht sich sehr charakteristisch und in hohem Maße bemerkbar. So steigt durch die Einführung eines Methyls in das Anilin die Anomalie von 3,82 auf 6,35, also um 2,35. Wird noch ein zweites Methyl eingeführt, dann stellt sich der Wert 8,59, als eine nochmalige Steigerung um 2,14 ein. Infolge dieses starken Anwachsens ist die Anomalie des Dimethylanilins mehr als doppelt so groß als beim Anilin. In anderen Fällen wirkt die Alkylierung ganz analog. Sitzt die Aminogruppe nicht direkt am Benzolkern, dann besitzt sie kaum noch auxochromen Charakter; dementsprechend hat Benzylamin die sehr geringe Anomalie von 0,37.

Den schädigenden Einfluß der Acylierung, den wir sowohl bei der Farbe wie bei der Lumineszenz angetroffen haben, können wir in entsprechender Weise auch bei der Molekularrotation konstatieren. Acylierung vermindert die magneto-optische Anomalie.

	A	M-R
Anilin	3,82	16,076
Formanilid	2,18	15,211
Acetanilid	1,95	16,003

Die Anomalie des nur violett schimmernden Acetanilids ist nur etwa halb so groß als die des gut leuchtenden Anilins.

6. Durch Salzbildung tritt bei den Anilinen eine gewaltige Verschiebung ein. Die Wirkung des Auxochroms wird durch die Bindung von Säure ausgeschaltet, und der Zustand des Benzolrings nähert sich wieder demjenigen, der im Benzol selbst vorhanden ist. In nachstehender Tabelle sind für einige Amine und Chlorhydrate die magneto-optischen Anomalien zusammengestellt. Bei der Berechnung habe ich mich ähnlicher Zahlen bedient, wie sie Perkin bei der Salzbildung aliphatischer Amine beobachtete. Um aber sicher zu gehen, habe ich als Aequivalent für den bei der Salzbildung durch Salzsäure eintretenden Zuwachs der Rotation nicht den größten der etwas schwankenden Werte gewählt, sondern nur die Zahl 4. Infolgedessen dürften die für die Chlorhydrate berechneten Werte der magneto-optischen Anomalie noch etwas zu groß sein, d. h. die Zustandsverschiebung ist noch größer als durch die Tabelle zum Ausdruck kommt [1]).

	Magneto-optische Anomalie	
	der freien Base	des Chlorhydrats
Dimethyl-o-toluidin	3,29	— 0,019
Anilin	3,82	0,139
Dimethyl-p-toluidin	7,52	— 0,259
Dimethylanilin	8,59	0,025

Aus diesem kann man sicher behaupten, daß die Wirkung der Aminogruppe auf das Ringsystem des Benzols durch die Salzbildung nicht nur aufgewogen, sondern auch überwogen werden kann. [Normale Salzbildung [2])].

7. Benzolderivate mit mehreren Hydroxylgruppen leuchten violett bis blau.

	A	M-R
Resorcin	0,61	12,285
Pyrogallol	1,16	13,029
Brenzkatechin	1,35	13,022
Hydrochinondimethyläther	3,00	16,717

[1]) H. Kauffmann, Journ. f. prakt. Chem **67**, 337 [1903].

[2]) Diese Tatsache ist einer der wichtigsten Gründe für die im ersten Abschnitt (7) gewählte Bezeichnung.

Die drei ersten der Stoffe, die nur geringes Leuchtvermögen besitzen, ergeben nur kleine, um 1 herum liegende A-Werte; die vierte Verbindung dagegen, die schon ziemlich kräftig leuchtet, liefert einen beträchtlich größeren Wert. Uebereinstimmung ist also vorhanden.

Die einwertigen Phenole leuchten nicht oder nicht violett; im Einklange hiermit schwanken ihre A-Werte zwischen 0,28 und 0,66. Ihre Methyläther, die vielfach violett schimmern und sich also dem D-Zustande nähern, haben durchschnittlich etwa um 0,8 Einheiten größere Anomalien.

Die hemmende Wirkung der Acetylierung tritt deutlich hervor. So sinkt z. B. der A-Wert des Ringsystems des Phenols durch Acetylierung von 0,66 auf — 0,33 herab, also um 0,99 Einheiten herunter.

Die grün bis gelb leuchtenden Phenole, die, wie wir bereits erfahren haben, durch ein zum Hydroxyl paraständiges Alkyl gekennzeichnet sind, ergeben keine größere Anomalie als die anderen einwertigen Phenole. Wir haben also im Einklang mit früheren Ueberlegungen zu schließen, daß der Zustand, in welchem der Benzolring durch die violette bis blaue Lumineszenz und durch sehr große Anomalie ausgezeichnet ist, daß also der D-Zustand umsomehr zurücktritt, je weiter die Farbe der Lumineszenz von violett und blau abweicht und sich dem Grün und dem Gelb zuwendet.

8. Der auxochrome Charakter der Anellierung begegnet uns auch bei der magneto-optischen Anomalie, wie wir in erster Linie am Naphtalin beweisen können. Wären die beiden Ringe dieser Substanz ebenso anomal wie der Ring im Benzol selbst, so müßte die Molekularrotation betragen:

$$2\,B - 2\,C - 4\,H$$

oder in Zahlen

$$2 \times 11{,}284 - 2 \times 0{,}515 - 4 \times 0{,}254,$$

d. h. 20,522 Einheiten. Perkin fand jedoch den viel höheren Wert 25,125 der um 4,603 größer als der berechnete ist. Nimmt man, wie das gewöhnlich geschieht, die beiden Ringe des Naphtalins einander völlig gleichwertig an, so entfällt auf jeden nur der halbe Wert der Differenz. Die Anomalie des Naphtalins pro Benzolring beträgt also 2,30; der Zusammenschluß zweier Ringe in Form der Anellierung hat somit ein ziemlich starkes Anwachsen der Anomalie zur Folge, eine Tatsache, die nach dem blauen Leuchten des Naphtalins zu urteilen, zu erwarten war.

Die Veränderung des Zustandes eines Rings infolge Anellierung tritt an sämtlichen, bis jetzt untersuchten Naphtalinderivaten in aller Schärfe hervor. Zur rascheren Uebersicht über die hier geltenden Beziehungen gebe ich eine Tabelle, bei welcher je ein Benzolderivat mit dem entsprechenden Naphtalinderivat verglichen und auf gleiche Horizontale gesetzt ist. Da bei den Naphtalinderivaten im Gegensatz zum freien Naphtalin die Symmetrie der Zustände der beiden Ringe zweifellos nicht mehr gewahrt ist, so ist eine Halbierung der berechneten Anomalie nicht erlaubt. Welcher Bruchteil der Anomalie auf jeden der beiden Ringe kommt, weiß man nicht, und so enthält die mit A′ überschriebene Spalte, um Willkür zu vermeiden, die gesamte, also auf beide Ringe zusammen bezogene Anomalie:

	A		A′
Nitrobenzol	— 2,15	Nitronaphtalin	+ 0,09
Benzoësäureäthylester	— 0,38	α-Naphtoësäureäthylester	+ 3,67
Benzoësäureäthylester	— 0,38	β-Naphtoësäureäthylester	+ 3,89
Benzol	± 0,00	Naphtalin	+ 4,60
Phenetol	+ 1,61	β-Naphtyläthyläther	+ 7,94
Phenetol	+ 1,61	α-Naphtyläthyläther	+ 9,48
Anilin	+ 3,82	β-Naphtylamin	+ 14,21
Anilin	+ 3,82	α-Naphtylamin	+ 15,99
Dimethylanilin	+ 8,59	Dimethyl-α-naphtylamin	+ 12,46
Dimethylanilin	+ 8,59	Dimethyl-β-naphtylamin	+ 23,84

Das Leuchtvermögen der Naphtalinderivate geht den Werten der Anomalie parallel. Nitronaphtalin leuchtet nicht, seine Anomalie ist verschwindend klein. Die Naphthoësäureester sind an der Grenze. Die β-Verbindung kann unter gewissen Bedingungen mit Teslaströmen die blauen Strahlen, wenn auch sehr undeutlich, gerade noch geben. Vom Naphtalin ab leuchten alle aufgezählten Verbindungen.

Ich möchte nicht versäumen darauf hinzuweisen, daß beim α-Dimethylnaphtylamin besondere Verhältnisse zu herrschen scheinen. Während sonst in der Regel Alkylierung die Anomalie erhöht, ist hier eine Erniedrigung eingetreten; sie ist von 15,99 beim α-Naphtylamin auf 12,46 gesunken. Diesem auffälligen Verhalten und anderen eigentümlichen Unterschieden zwischen α- und β-Verbindungen ist noch weiter nachzuforschen, um so mehr als auch bei der Molekularrefraktion ähnliches sich zeigt.

9. Wie Anreicherung mehrerer Ringe in weniger dichter Ver-

kettung wirkt, lehren folgende Beispiele, bei welchen unter Voraussetzung der Gleichwertigkeit der vorhandenen Benzolkerne die Gesamtanomalie durch die Anzahl der Ringe dividiert, also die Anomalie pro Ring angeschrieben ist:

	A	M-R
Diphenylmethan	0,38	23,845
Dibenzyl	0,44	24,977
Triphenylmethan	0,72	36,011
Biphenyl	1,62	25,304

Von diesen vier Substanzen hat nur Biphenyl eine Anomalie, welche den Wert 1 überschreitet. Biphenyl leuchtet blau, jedoch nur mäßig und spricht nicht sehr leicht an; Umstände, welche mit dem immerhin nicht großen Wert 1,6 in Uebereinstimmung sind. Triphenylmethan schimmert schwach violett; die beiden anderen Stoffe geben grüne Funken oder schimmern grüngelb.

Die vier Substanzen geben deutlich zu erkennen, daß analog wie bei der Körperfarbe die gegenseitige Beeinflussung der Ringe am größten ausfällt, wenn sie direkt miteinander verkettet sind. Zwischenschaltung von aliphatischen Resten schwächt diese Beeinflussung und wird auch dadurch nicht völlig wett gemacht, daß die Zahl der Ringe gesteigert wird wie etwa beim Uebergang vom Di- zum Triphenylmethan.

10. Wie bei der Farbe und bei den Lumineszenzerscheinungen, so kann auch bei der magnetischen Molekularrotation die Aethylenbindung einen den Auxochromen ähnlichen Charakter entfalten. Dies tritt wieder sehr deutlich am Stilben $C_6H_5CH = CHC_6H_5$ hervor, dessen Anomalie pro Ring 3,91 Einheiten beträgt, eine Zahl, die mit dem Bestehen der violetten Lumineszenz in gutem Einklang steht. Das nicht violett leuchtende, nur gelblich aufflackernde Dibenzyl $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, das bis auf die Doppelbindung die gleiche Struktur wie Stilben hat, besitzt pro Ring die sehr kleine Anomalie von 0,44 Einheiten.

Zur Berechnung dieser Anomalie ist die Kenntnis des Aequivalents der Kohlenstoffdoppelbindung nötig. Perkin fand dieses Aequivalent bei Kohlenwasserstoffen ungefähr zu 1,2 bis 1,3; bei Karbonsäuren ist es etwas größer und steigt auf über 1,4. Um eine untere Grenze für die Anomalie zu erhalten, habe ich stets den höchsten Wert verwendet; dieser beträgt 1,620 und ist von Perkin am Crotonsäureäthylester beobachtet worden. Da ja das Stilben zu den

Kohlenwasserstoffen zählt, so ist zu vermuten, daß die so berechnete Anomalie etwas zu klein ausfällt und die richtige in Wirklichkeit etwas größer ist, also die Schlußfolgerung sich noch besser bestätigt.

11. Die dargelegten Beziehungen können eine Kritik mit Hilfe der Fluoreszenzerscheinungen erfahren. Ist die Auffassung richtig, daß der Benzolring violett fluoreszierender Substanzen sich im gleichen Zustand wie der der violett lumineszierenden Verbindungen befindet, also in beiden Fällen im D-Zustand, so folgt, daß violett fluoreszierende Benzolderivate sich magneto-optisch anomal verhalten müssen [1]).

Diese Folgerung, die zwei ganz fremdartige Erscheinungen durch ein enges Band verknüpft, findet bei der experimentellen Prüfung eine sehr gute Bestätigung. Es möge dies zunächst an einkernigen Benzolderivaten gezeigt werden.

	A
Chinacetophenondimethyläther	3,31
2,5-Dimethoxy-1'-methostyrol	3,66
Dimethylgenthisinsäureester	3,76
Anthranilsäureester	7,38

Von diesen Verbindungen fluoresziert der Anthranilsäureester in alkoholischer Lösung sehr schön violett, in etwas schwächerem Maße, aber immerhin noch kräftig, der Dimethylgenthisinsäureester; die drei anderen Substanzen fluoreszieren nur schwach und mit mehr blaustichiger Nüance.

An mehrkernigen Benzolderivaten bewährt sich die Folgerung ebenso gut, wie nachstehende Tabelle, die unter A' die gesamte, auf alle vorhandenen Ringe bezügliche Anomalie enthält, beweist:

	A'
Biphenyl	3,24
2,5-Dimethoxy-7-methylstilben	7,67
Stilben	7,93
Dimethyl-α-naphtylamin	12,46
β-Naphtylamin	14,21
α-Naphtylamin	15,99
Dimethyl-β-naphtylamin	23,84
Phenanthren	7,20

[1]) H. Kauffmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 549 [1906].

Von diesen Verbindungen fluoreszieren die Naphtylamine am stärksten, und sie weisen auch weitaus die größten Anomalien auf. Die drei ersten fluoreszieren nur sehr schwach.

II. Molekularrefraktion.

12. Die Molekularrefraktion erleidet analog der magnetischen Molekularrotation bei aromatischen Verbindungen infolge der Gegenwart von Auxochromen eine abnorme Steigerung. Die Anomalie ist aber von wesentlich kleineren Werten und daher weniger auffällig und charakteristisch als bei der magnetischen Molekularrotation, wie denn die letztere überhaupt gegen konstitutive Einflüsse eine viel größere Empfindlichkeit zur Schau trägt. Aus diesem Grunde beschränke ich mich hier darauf, nur die anomale Wirksamkeit der Auxochrome zu beleuchten und gebe keine Einzelwerte der Refraktionsanomalie, die sich übrigens, wenn das Bedürfnis sich ergeben sollte, in ähnlicher Weise wie die magneto-optische Anomalie definieren und festlegen ließe.

Die zur Diskussion benützten Zahlen entnehme ich vorzugsweise den Arbeiten Brühls und W. H. Perkins[1]). Die meisten Angaben beziehen sich auf den roten Strahl α des Wasserstoffspektrums, welcher der Sonnenlinie C entspricht und ferner auf das leicht herstellbare gelbe Licht der D-Linie des Natriums. Für beide Strahlenarten sind die Refraktionsäquivalente der Elemente und Atomgruppen bekannt. Sie sind in folgender Tabelle aufgeführt, wobei zu bemerken ist, daß die unter C stehenden Zahlen von Brühl ermittelt sind[2]) und sich auf den Strahl C beziehen, während die unter D befindlichen Werte von Conrady berechnet sind[3]) und für das Natriumlicht Gültigkeit haben. Die Molekularrefraktion ist dabei nach dem Vorgange von Brühl nach der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

definiert, worin in bekannter Weise unter n der Brechungsexponent, unter M das Molekulargewicht und unter d das spezifische Gewicht zu verstehen ist.

---

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 140 [1891]; **16**, 193, 226, 497, 512 [1895]; **22**, 373 [1897]; **25**, 577 [1898]; **50**, 1 [1904]. — W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. **69**, 1229 [1896]; Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 652 [1896].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1832 [1891].

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 226 [1889].

	C	D
Einfach gebundener Kohlenstoff	2,365	2,501
Wasserstoff	1,103	1,051
Hydroxylsauerstoff	1,506	1,521
Aethersauerstoff	1,655	1,683
Karbonylsauerstoff	2,328	2,287
Chlor	6,014	5,998
Brom	8,863	8,927
Jod	13,808	14,12
Aethylenbindung	1,836	1,707
Acetylenbindung	2,27	2,10

Ob man die Anomalien für den Strahl C oder D ermittelt, stört das Bild nicht, da sie sich für beide von fast derselben Größe ergeben.

Es sei noch beigefügt, daß die beobachteten Molekularrefraktionen des Benzols selbst gegenüber den berechneten keine sehr großen Unterschiede aufweisen, falls man dem Ring dieser Substanz die Kekulésche Formel mit drei Doppelbindungen erteilt. Man hat für diese Substanz:

	Molekularrefraktion	
	C	D
Beobachtet	25,93	26,13
Berechnet	26,32	26,43

Sowohl für den Strahl C wie für den Strahl D bleibt der beobachtete Wert um etwa 0,3 Einheiten hinter dem berechneten zurück. Diese Differenz ist zwar nur klein, trotzdem ist man meines Erachtens nicht berechtigt, dem Benzol tatsächlich auch die Kekulésche Formel zuzuweisen. Erstens spricht die magnetische Molekularrotation sehr energisch dagegen und zweitens ist die Molekularrefraktion wenig empfindlich. In Anbetracht des Umstandes, daß die anderen Benzolderivate, wie aus dem nachfolgenden hervorgeht, verhältnismäßig starke, durch den veränderten Zustand des Benzolrings bedingte Anomalien besitzen, halte ich diese Uebereinstimmung nur für zufällig und angenähert.

13. Die anomale Wirkung der Aminogruppe tritt deutlich an dem von Brühl für den Stickstoff berechneten Wert hervor. Brühl addiert die Aequivalente sämtlicher anderer Bestandteile des Moleküls und sieht die übrigbleibende Differenz zwischen der beobachteten Zahl und dieser Summe als Refraktionsäquivalent des Stick-

stoffs an. Diese Auffassung mag bei gesättigten aliphatischen Verbindungen Berechtigung finden; bei aromatischen Stoffen dagegen enthält der so gefundene Wert außerdem noch die durch die auxchromen Wirkungen bedingten Steigerungen der Refraktion, welche auf Kosten des Benzolrings zu setzen sind. Daher kommt es denn auch, daß Brühl seinem Stickstoff-Refraktionsäquivalent, das wir in diesem Vortrage stets mit r_N bezeichnen wollen, in der aromatischen Reihe höhere Werte beimessen muß als in der aliphatischen. Die Differenz der Werte beider Reihen ist gerade die von uns zu charakterisierende, von der Wirkung des Auxochroms auf den Benzolring herrührende Anomalie.

Welche Größe diese Anomalien annehmen können, zeigt nachstehende Tabelle [1]), in welcher die Zahlen die von Brühl errechneten Atomrefraktionen r_N des Stickstoffs, bezogen auf die D-Linie, sind. In der „aromatisch" überschriebenen Spalte finden sich die Zahlen für Körper mit nur einem Benzolring, also für Körper vom Typus Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin.

	Aliphatisch	Aromatisch	Anomalie der aromatischen Verbindung
Primäre Amine	2,45	3,21	0,76
Sekundäre Amine	2,65	3,59	0,94
Tertiäre Amine	3,00	4,36	1,36

Die letzte Spalte, welche die Differenz der auf gleicher Zeile vorangehenden Zahlen enthält, führt die auf den Benzolring bezügliche Erhöhung der Molekularrefraktion auf, d. h. die vom Auxochrom durch seine Wirkung auf den Benzolring hervorgebrachte Anomalie.

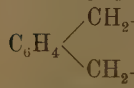
Die Zahlen, die natürlich nur als Mittelwerte gelten können, beweisen, was wir schon bei der magnetischen Molekularrotation ableiteten, daß Einführung von Alkylen in ein Anilin im allgemeinen die Anomalie steigert, und daß insbesondere zwei Alkyle sehr große Anomalien hervorrufen.

Ferner erkennen wir ohne weiteres die Richtigkeit der schon oben bemerkten Tatsache, daß die absoluten Beträge der Refraktionsanomalie enorm viel kleiner sind als die der magneto-optischen Anomalie. Aber auch prozentual sind sie sehr viel geringer, so liefert z. B. das schon sehr stark anomale Diäthylanilin eine Molekular-

[1]) Vergl. J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 511 [1895].

refraktion von 50,21; unter der von Brühl gemachten Voraussetzung, daß drei Doppelbindungen im Benzolring seien und mit Hilfe der Refraktion des Diäthylamins berechnet sich die Molekularrefraktion zu 48,53. Die Anomalie beträgt also bei dieser Substanz 1,68, also nur 3,5 % des theoretischen Wertes der Molekularrefraktion. Die magneto-optische Anomalie dagegen macht bei der gleichen Annahme der Kekuléschen Formel nicht weniger als 73 % aus.

14. Aminogruppen, die nicht direkt an Benzolringen sitzen, üben keinen oder nur kleinen auxochromen Einfluß aus. Das zeigt sich bei den Lumineszenzerscheinungen und bei der magnetischen Molekularrotation, und gleichfalls sehr deutlich bei der Refraktion. So ist nach Brühl die Atomrefraktion des Stickstoffs im Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$ gleich 2,29 und im ac-Tetrahydro-β-naphtylamin



gleich 2,41, also nur sehr wenig verschieden vom Mittelwert der primären aliphatischen Amine, nämlich von 2,45. Im Gegensatz zum Benzylamin sind die ihm isomeren Toluidine, bei welchen die Aminogruppe direkt mit dem Benzolring verknüpft ist, ausgesprochen anomal; im o-Toluidin etwa beträgt nach Brühl die Atomrefraktion des Stickstoffs 3,21, die Anomalie dieser Substanz ist daher 0,76, also so groß wie der Durchschnittswert primärer Aniline.

15. Acylierung erniedrigt die Refraktionsanomalie wie aus den von Otto Schmidt ausgeführten Messungen an Formylderivaten hervorgeht[1]). Folgende Tabelle enthält wieder die nach Brühls Anschauungen berechneten Atomrefraktionen r_N des Stickstoffs; die Spalte „aromatisch" bezieht sich auf Formylderivate aromatischer Basen mit einem Benzolring, also etwa auf Formanilid und Methylformanilid.

Formylderivat eines	Aliphatisch	Aromatisch	Anomalie der aromatischen Verbindung
Primären Amins	2,81	3,45	0,64
Sekundären Amins	2,76	3,00	0,24

Wir ersehen hieraus, daß bei den primären Anilinen die Anomalie bei der Formylierung von 0,76 auf 0,64 sinkt. Dieser Abfall

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 513 [1907].

ist nur gering und daher nicht beweisend genug. Größer und damit auch sicherer wird er bei sekundären alkylierten Anilinen, denn hier fällt die Anomalie von 0,94 auf 0,24 herab.

16. Salzbildung vernichtet den Einfluß der Aminogruppe auf den Benzolring. Man kann dies sehr deutlich an der Zahl zeigen, die W. H. Perkin für das Chlorhydrat des Dimethylanilins gibt und welche ich auf die Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

umgerechnet habe[1]). Die Zahlen beziehen sich auf die D-Linie.

	Mol. Refr.	r_N
Dimethylanilin	40,79	4,10
Dimethylanilinchlorhydrat	46,07	2,33

Unter r_N finden sich die nach dem Brühlschen Vorgang berechneten Werte, die also außer dem Refraktionsäquivalent des Stickstoffs noch die vom Benzolring herrührende Anomalie enthalten. In dem Salze des Dimethylanilins ist der Wert von r_N ganz beträchtlich kleiner als in der freien Base, ja, er ist sogar noch kleiner als in den primären aliphatischen Aminen (2,45) und kommt der für den molekularen Stickstoff gültigen Zahl (2,21) äußerst nahe. Die Anomalie, die in dem freien Dimethylanilin so große Werte annimmt, verschwindet in dessen Salz also vollständig. (Normale Salzbildung.)

17. Die Anomalie der Molekularrefraktion bei Phenolen und deren Aethern läßt sich bis jetzt mangels Untersuchungen nicht besprechen. Es ist vorauszusehen, daß die Anomalie in Anbetracht des geringen auxochromen Charakters des Hydroxylsauerstoffs keine übermäßig große sein wird. Daß sie besteht, darauf weisen schon die Messungen Eykmans an Propenyl- und Allylphenoläthern hin[2]).

18. Anellierung von Benzolringen bewirkt Anomalie oder erhöht schon bestehende. Um dies zu zeigen, führe ich eine für den Strahl C gültige Zusammenstellung von Naphtalinderivaten an. Die erste Zahlenreihe enthält die beobachtete Molekularrefraktion, die zweite Reihe die so berechnete Molekularrefraktion, daß man zur beobachteten Molekularrefraktion des entsprechenden, einkernigen Benzol-

[1]) Journ. chem. Soc. **69**, 1229 [1896].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 862 [1890].

derivates den für die Gruppe C_4H_2 nebst zwei Doppelbindungen gültigen Wert der Refraktion addiert. Die Berechnung geschieht also unter der Voraussetzung, daß das Naphtalin zwei Doppelbindungen mehr als Benzol, d. h. fünf enthalte.

Die dritte Reihe gibt Aufschluß über den durch die Anellierung entstehenden Zuwachs der Anomalie, ist also die Differenz der beiden vorangehenden Zahlen auf gleicher horizontaler Linie.

	Mol. Refraktion für die Linie C		Zunahme der Anomalie infolge Anellierung
	beobachtet	berechnet	
Bromnaphtalin	50,78	48,92	1,86
α-Naphtoësäureäthylester[1])	60,00	57,54	2,46
β-Naphtoësäureäthylester[1])	60,71	57,54	3,17
Naphtalin	43,93	41,27	2,66
α-Naphtoläthyläther[1])	55,17	52,62	2,55
β-Naphtoläthyläther[1])	55,30	52,62	2,68
α-Dimethylnaphtylamin[1])	57,26	55,72	1,54
β-Dimethylnaphtylamin[1])	59,38	55,72	3,66

Die Vermehrungen der Anomalie übersteigen die Fehler der Rechenmethode so gewaltig, daß sie unzweifelhaft als reell anzusehen sind. Sie geben zugleich zu erkennen, daß in dem Naphtalin und seinen Derivaten unmöglich fünf Doppelbindungen zugegen sein können. Diese Verbindungen müßten mindestens sechs, in vielen Fällen sogar bis zu sieben solcher Bindungen enthalten. Wie schon früher bei der Lumineszenz und bei der magneto-optischen Anomalie, so schlägt auch hier das Dimethyl-β-naphtylamin den Rekord; nicht nur, daß die Anellierung die enorme Steigerung von 3,66 Einheiten bewirkt, sondern auch die totale Anomalie d. h. die Differenz zwischen Beobachtung und der mit Hilfe der aus der Fettreihe abgeleiteten Refraktionsäquivalenten berechneten Zahl erreicht den hohen Wert von 5,0 Einheiten.

19. Von Chilesotti ist das auf die C-Linie bezügliche Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit mehreren Ringen ermittelt worden[2]). Unter „berechnet" finden sich die mit den Brühlschen Aequivalenten berechneten Werte; unter „Anomalie" ist hier die Differenz zwischen den beobachteten und den so berechneten Werten zu verstehen.

[1]) Aus den von W. H. Perkin (Journ. cf. chem. Soc. **69**, 1229 [1896]) ermittelten Zahlen berechnet.

[2]) Chem. Zentralbl. **1900** I, 797.

	Mol. Refraktion f. die Linie C		Anomalie
	gefunden	berechnet	
Dibenzyl	59,59	59,57	0,02
Stilben	65,44	59,20	6,24
Tolan	62,07	57,43	4,64
Anthracen	61,15	55,16	5,99
Phenanthren	61,59	56,99	4,60
Reten	80,64	75,28	5,36
Fluoren	55,28	52,79	2,49

Eine sehr große Anomalie findet sich bei dem drei Ringe in dichter Verkettung enthaltenden Anthracen. Auch das ihm isomere Phenanthren ist noch stark anomal, desgleichen Reten.

Dibenzyl, dessen beide Ringe durch den aliphatischen gesättigten Rest —CH_2 . CH_2— getrennt sind, verhält sich normal. Das ihm nahestehende Stilben, bei welchem der ungesättigte Rest —CH : CH— zwischen die Ringe geschaltet ist, zeigt sich dagegen wieder stark anomal, stärker als irgend ein anderer der aufgezählten Kohlenwasserstoffe. Die Acetylenbindung im Tolan ist von geringerer Wirkung als die Aethylenbindung im Stilben.

Diese Beispiele lassen in aller Schärfe erkennen, daß in Uebereinstimmung mit unseren früheren Erfahrungen der Aethylenbindung ein stark auxochromer Charakter innewohnt, da sie ja wie die kräftigsten Auxochrome die Anomalie ganz gewaltig in die Höhe treibt.

Dasselbe Ergebnis tritt an den erst kürzlich von Klages gemessenen Styrolenen hervor[1]), an Verbindungen, die nur einen Benzolring aber zwei Aethylengruppen enthalten. Die Zahlen beziehen sich wieder auf die Linie C.

	Beobachtet	Berechnet	Anomalie
C_6H_5 . CH : CH . CH : CH_2	48,00	43,86	4,14
C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CH_3	52,61	48,43	4,18
C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . C_2H_5	57,75	53,00	4,75
C_6H_5 . CH : CH . CH : $CH(CH_3)CH_3$	61,75	57,57	4,18
C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . CH_2 . $CH(CH_3)$. CH_3	64,77	62,14	2,63

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1768 [1907].

20. Manche Eigentümlichkeit, die bei der magnetischen Molekularrotation auffällt, findet sich auch bei der Molekularrefraktion wieder. So ist von den Dimethyltoluidinen die Ortho-Verbindung viel weniger anomal.

	Anomalien der	
	Magn. Mol. Rot.	Mol. Refr. für die Linie D [1])
Dimethyl-o-toluidin	3,29	0,39
Dimethyl-p-toluidin	7,52	1,41

Desgleichen ist von den beiden Dimethylnaphtylaminen die α-Verbindung durch kleinere Anomalie charakterisiert.

	Anomalien der	
	Magn. Mol. Rot.	Mol. Refr. für die Linie D [2])
Dimethyl-α naphtylamin	12,46	2,70
Dimethyl-β-naphtylamin	23,84	5,01

Solche Analogien sind noch manche vorhanden. Es ist jedoch zu betonen, daß, wenn man die Reihenfolge der Stoffe das eine Mal nach der Anomalie der magnetischen Molekularrotation, das andere Mal nach der der Molekularrefraktion ordnet, sie nicht immer dieselbe ist, häufig dann nicht, wenn die Anomalie verhältnismäßig gering ist. In diesen Fällen ist der parallele Verlauf durch andere konstitutive Einflüsse gestört; die Störung ist hauptsächlich auf Kosten der Molekularrefraktion zu setzen, denn die durch den D-Zustand bewirkten anomalen Vergrößerungen der letzteren sind zu gering und nicht ausreichend genug, als daß sie andere Eigentümlichkeiten der Konstitution kräftig überwiegen und ausstechen könnten. Die magnetische Molekularrotation dagegen weist für den im D-Zustand befindlichen Benzolring Anomalien von viel höherer Größenordnung auf, Anomalien, gegen welche andere Einflüsse sehr stark zurücktreten. Aus diesem Grunde ist zur Charakterisierung des D-Zustandes des Benzolringes die magneto-optische Anomalie viel brauchbarer und ein viel geeigneterer Maßstab.

[1]) Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 505 [1895].

[2]) Aus den von W. H. Perkin ermittelten Zahlen berechnet. Journ. chem. Soc. **69**, 1229 [1896]; Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 652 [1896].

III. Molekulardispersion.

Auch die Molekulardispersion erleidet durch die Auxochrome eine anomale Steigerung und erreicht bei einer großen Anzahl sehr schön leuchtender Verbindungen überraschend hohe Werte. Nach dem Vorgange von Brühl gibt man gewöhnlich die Molekulardispersion in der Weise an, daß man die Brechungsexponenten für die Wasserstofflinien H_γ und H_α ermittelt und die damit berechneten Molekularrefraktionen von einander subtrahiert. Die Molekulardispersion ist also ausgedrückt durch:

$$\left(\frac{n^2_\gamma - 1}{n^2_\gamma + 2} - \frac{n^2_\alpha - 1}{n^2_\alpha + 2}\right)\frac{M}{d}.$$

Die Atomdispersionen der in Betracht kommenden Elemente und Atomgruppen sind von Brühl berechnet worden [1]). Mit Hilfe dieser Zahlen kann man leicht die Anomalien feststellen, doch beschränke ich mich auf die Wiedergabe einiger charakteristischer Beispiele [2]).

	Atomdispersion des Stickstoffs in Aminen		Durch den Benzolring bewirkte Anomalie
	aliphatisch	aromatisch	
Primär	0,074	0,624	0,550
Sekundär	0,135	0,815	0,680
Tertiär	0,191	1,105	0,914

Zeichnen sich schon die unsubstituierten Aniline durch anomal hohe Dispersion aus, so treffen wir dies in noch größerem Maße bei den einfach alkylierten und in sehr hohem Grade bei den zweifach alkylierten.

Vierter Abschnitt.

Theorie der Auxochrome.

Während in den vorangehenden Abschnitten gezeigt werden konnte, daß bei Benzolderivaten die Auxochrome besondere eigentümliche physikalische Erscheinungen zur Folge haben, soll jetzt dar-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1832 [1891].
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 505 [1895].

gelegt werden, daß sie auch in chemischer Hinsicht auffallende Verhältnisse schaffen und sich dadurch von anderen Gruppen abheben. Man kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit das immer noch strittige Problem der Konstitution des Benzols zu berühren und auf wichtige Fragen der Valenzlehre einzugehen. Schließlich ist zu diskutieren, ob die aromatischen Verbindungen eine Sonderstellung einnehmen oder ob nicht schon bei aliphatischen Stoffen die Auxochrome sich bemerkbar machen.

I. Die chemischen Einflüsse der Auxochrome.

1. Durch den Eintritt von Auxochromen büßt der Benzolring an Widerstandskraft gegen chemische Einflüsse ein. Sehr deutlich beobachten wir dies am Verhalten gegen Oxydationsmittel[1]).

Der Luftsauerstoff oxydiert aromatische Verbindungen, die kräftige Auxochrome enthalten, sehr leicht. Während Benzol diesem Oxydationsmittel widersteht, unterliegt Anilin schon seiner Wirkung. Ist jedoch bei Stoffen mit einer einzigen Aminogruppe dieser Effekt noch ein verhältnismäßig schwacher, da die Zersetzung durch den Sauerstoff doch nur langsam voranschreitet, so ist er bei Substanzen mit mehreren Aminogruppen ein umso stärkerer; sind doch Verbindungen wie Dimethyl-p-phenylendiamin in der Luft so unbeständig, daß sie rasch verharzen.

Aehnliches begegnet uns bei Phenolen, wobei sich ergibt, daß die Gegenwart mehrerer Hydroxyle die Oxydierbarkeit erhöht. In Uebereinstimmung mit der schon mehrfach konstatierten Tatsache, daß das freie Hydroxyl nur ein schwaches Auxochrom ist, aber bei der Salzbildung mit Basen in ein viel kräftigeres übergeht, zeichnen sich insbesondere die Salze durch Unbeständigkeit aus. Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pryogallol nehmen in saurer Lösung nur langsam Sauerstoff, umso schneller jedoch in alkalischer auf. Kann man doch alkalische Lösungen mancher dieser Stoffe dazu verwenden, den Sauerstoff aus der Luft zu entfernen.

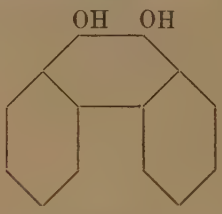
Auch Anellierungen vermindern die Widerstandsfähigkeit einer aromatischen Verbindung. Die Naphtylamine und mehr noch die Anthramine fallen einem Oxydationsprozeß an der Luft anheim.

---

[1]) Es kann sich hier und ebenso bei der darauffolgenden Besprechung der Reaktionsfähigkeit nur um eine kurz gefaßte Uebersicht handeln, da wir sonst den Rahmen dieses Vortrages überschreiten. Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1725 [1900].

Alkalische Lösungen der Naphtole und der Anthranole weisen nach kurzer Zeit die beginnende Einwirkung des Luftsauerstoffes auf.

Wirken Anellierungen und selbst nur schwach auxochrome Gruppen in mehrfacher Zahl zusammen, so sind die Stoffe von größter Zersetzlicheit wie etwa das Phenanthrenhydrochinon, das sich schon während



seiner Herstellung, wenn die Luft nicht durch Kohlensäure verdrängt ist, allmählich oxydiert[1]).

2. Alkylierung der Aminogruppe schützt ein Amin nicht vor Einwirkung des Sauerstoffs. Im Gegenteil dürfte hierdurch die Oxydierbarkeit eine Erhöhung erfahren haben; es liegen hierzu zwar keine Messungen vor, aber soviel ist sicher, daß Substanzen wie Dimethyl- oder Tetramethyl-p-phenylendiamin der oxydierenden Wirkung der Luft sehr rasch unterliegen und sich infolgedessen in kurzer Zeit zersetzen.

Die Alkyläther, speziell die Methyläther der Phenole sind ziemlich beständige Verbindungen, so daß man auf den ersten Anblick den Eindruck gewinnt, als ob die Gruppe OCH_3 weniger den Benzolring beeinflußt als die Gruppe OH. Berücksichtigt man jedoch, daß die Phenole saure Eigenschaften besitzen, und daß daher außer undissoziierten Molekülen noch Ionen für die Mitbeteiligung an Reaktionen in Betracht zu ziehen sind, so verschiebt sich das Bild wesentlich. Die Ionen, insbesondere die der zwei- und mehrwertigen Phenole, sind sehr oxydabel, wie aus der leichten Oxydierbarkeit der Phenolsalze, die ja diese Ionen in viel größerer Menge enthalten, unzweifelhaft hervorgeht. Unterwirft man ein Phenol einer Oxydation, so werden in erster Linie die Ionen und nicht oder nur wenig die undissoziierten Moleküle reagieren. Vergleichbar mit den Alkyläthern der Phenole sind aber nur die undissoziierten Moleküle, und es ist ganz und gar unwahrscheinlich, daß die letzteren sich durch leichte Oxydierbarkeit auszeichnen. Ein Beleg hierfür bietet uns die Tatsache, daß Lösungen der Phenole in Gegenwart von Mineralsäuren sehr viel

[1]) Gräbe, Ann. **167**, 146 [1873].

beständiger sind als bei Abwesenheit dieser, eine Tatsache, die nur durch einen starken Rückgang der Dissoziation und durch die schwierigere Oxydation der undissoziierten Moleküle erklärt werden kann.

Wir gelangen auf diesem Wege dazu, mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Hydroxylgruppe (undissoziiert) den Benzolring und seine Oxydierbarkeit in nicht höherem Maße beeinflußt als das Methoxyl. Ja, es ist sogar wohl möglich, daß in Uebereinstimmung mit den Lumineszenzerscheinungen und der magnetischen Molekularrotation das Methoxyl sich etwas stärker wirksam verhält als das Hydroxyl.

Acylierung sowohl der Aniline wie der Phenole verstärkt die Beständigkeit in hohem Grade. So kann man z. B. acetylierte Toluidine $CH_3 . C_6H_4 . NHCOCH_3$ mit Oxydationsmitteln behandeln, ohne daß sie einer totalen Zerstörung anheimfallen; lediglich die Seitenkette, also der nicht aromatische Teil des Moleküls, wird verbrannt; es entstehen acetylierte Aminobenzoësäuren $COOH . C_6H_4 . NH . COCH_3$. Bei den Toluidinen selbst wird im Gegensatz hierzu in erster Linie der Benzolring angegriffen.

Der Schutz, den die Acylierung verleiht, können wir aber auch an zahlreichen anderen Beispielen feststellen, wie etwa am p-Aminophenetol $NH_2 . C_6H_4 . OC_2H_5$, das leicht oxydabel ist, während sein Acetylderivat, das Phenacetin, sich an der Luft sehr gut hält. In allen diesen Fällen wird also durch die Acylierung die Wirkung des Auxochroms abgeschwächt, ganz analog wie bei den optischen Erscheinungen.

Die Analogie kommt auch bei der Salzbildung der Aniline zum Vorschein. Die Bindung von Säure vernichtet die auxochromen Eigenschaften der Aminogruppe; zugleich wird auch die Oxydierbarkeit herabgedrückt. Sehr viele aromatische Basen sind in freiem Zustand so wenig luftbeständig, daß sie in kurzer Zeit völlig zersetzt sind; ihre Salze dagegen sind viel widerstandsfähiger und halten sich selbst bei längerem Aufbewahren ganz gut.

3. Im Gegensatz zu den Auxochromen verhalten sich die anderen Gruppen. Das Karboxyl COOH erhöht die Beständigkeit des Benzolringes. Benzoësäure C_6H_5COOH läßt sich jahrelang aufbewahren, ohne daß eine Oxydation nachweisbar ist. Die Homologen der Benzoësäure unterliegen wohl der Einwirkung von Oxydationsmitteln, aber diese bewirken zumeist nur eine Oxydation der Seitenkette und lassen den Benzolkern als solchen bestehen; es gehen z. B. die Toluylsäuren

$C_6H_4(CH_3)COOH$ über in die Phtalsäuren $C_6H_4(COOH)_2$, die alle noch den wahren Benzolkern enthalten.

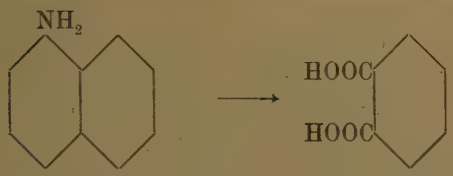
Der Unterschied gegenüber auxochromhaltigen Stoffen tritt deutlich hervor; die letzteren erleiden bei der Behandlung mit kräftigen Oxydationsmitteln tiefgreifende Aenderungen. Sie werden teilweise oder auch ganz verbrannt; in vielen Fällen können zwar eigentümliche Zwischenprodukte, die Chinone, isoliert werden; diese sind jedoch nicht mehr im Besitz des wahren Benzolrings. Hierauf ist noch zurückzukommen.

4. Eine andere, die Beständigkeit des Benzolrings steigernde Gruppe ist die Nitrogruppe NO_2. Die nitrierten Kohlenwasserstoffe oxydieren sich nicht leicht, und eher wird die Seitenkette angegriffen, als daß der Benzolring sich nachgiebig zeigen würde. So geht beispielsweise p-Nitrotoluol bei längerer Behandlung mit Chromsäure über in p-Nitrobenzoësäure, also in einen Stoff, der noch den wahren Benzolring sein eigen nennt.

Die festeres Gefüge schaffende Wirkung der Nitrogruppe tritt sehr auffällig an Biphenylderivaten hervor. Biphenyl $C_6H_5 . C_6H_5$ wird durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydiert, p-Mononitrobiphenyl $C_6H_5 . C_6H_4 . NO_2$ zu p-Nitrobenzoësäure $COOH . C_6H_4 . NO_2$; der nitrierte Ring bleibt also bestehen. Die schützende Wirkung der Nitrierung geht sogar so weit, daß p-p′-Dinitrobiphenyl $NO_2C_6H_4 . C_6H_4NO_2$ garnicht mehr angegriffen wird [1]).

Obgleich die Aminogruppe auf dem Wege der Reduktion so leicht aus der Nitrogruppe entsteht, also beide Gruppen in präparativer Hinsicht einander sehr nahe stehen, treten dennoch bei ihnen in ihrem Einfluß auf den Benzolring Gegensätze hervor, wie sie schroffer kaum gedacht werden können. Zur weiteren Illustration dieser Tatsache sei noch ein sehr charakteristisches Beispiel angeführt. α-Nitronaphtalin liefert bei der Oxydation Nitrophtalsäure, sein Reduktionsprodukt, das Naphtylamin, dagegen Phtalsäure.

[1]) Schultz, Ann. **174**, 206, 211, 222 [1874].



Es oxydiert sich also ein nitrierter Ring schwieriger als ein nicht nitrierter und ein letzterer wieder schwieriger als ein amidierter.

5. Nicht nur in chemischen Eigenschaften sondern auch in physikalischen äußert sich die den Auxochromen entgegengesetzte Wirkung der Nitrogruppe. Zunächst bei den Lumineszenzerscheinungen. Mit Teslaströmen leuchtet Nitrobenzol nicht; ja, sogar Nitranilin und Nitronaphtalin leuchten nicht mehr, obgleich Anilin und Naphtalin das blaue Leuchten schön aufweisen.

Sehr charakteristisch tritt der Einfluß der Nitrogruppe an der magnetischen Molekularrotation zu Tage. Die Gruppe ruft negative Anomalien hervor. So ist das Nitrobenzol um 2,15 Einheiten weniger anomal als Benzol, und Zahlen von gleicher Größenordnung ergeben die Homologen dieser Substanz. Nach diesem Befund zu urteilen könnte man die Nitro- und andere ihr analog wirkende Gruppen als Antiauxochrome bezeichnen.

Um den Ueberblick über den antiauxochromen Einfluß von anderen Gruppen oder auch von Atomen zu erleichtern, gebe ich nachstehende Tabelle, in welcher unter A die magneto-optischen Anomalien aufgezählt sind.

	A		A
p-Nitrotolul	— 2,32	Benzonitril	— 0,20
Nitrobenzol	— 2,15	Benzaldehyd	— 0,20
o-Nitrotoluol	— 1,73	Benzylalkohol	— 0.10
Benzoylchlorid	— 1,12	Brombenzol	— 0,09
Acetophenon	— 0,56	p-Tolunitril	— 0,08
p-Chlortoluol	— 0,54	o-Chlortoluol	— 0,07
Aethylbenzoat	— 0,38	Benzylchlorid	+ 0,23
Chlorbenzol	— 0,25	Benzophenon	+ 0,23

Man wird bemerken, daß die Nitrokörper durch die größten negativen Anomalien ausgezeichnet sind. Aber auch andere Gruppen, z. B. COCl, können gleich der Nitrogruppe die A-Werte stark ins negative Gebiet hereinziehen. Eine größere Anzahl der aufgezählten

Substanzen hat Anomalien, die sich nicht weit von Null entfernen und etwa zwischen $\pm 0{,}3$ liegen.

Die genaue Stellung dieser Substanzen in der Reihe zu entscheiden, fällt schwer, da die für sie angegebenen Zahlen zu klein sind, als daß die Fehler, die die oben beschriebene Rechenmethode mit sich bringt, neben ihnen zurücktreten. Manches läßt sich aber trotzdem herauslesen; ich möchte nur auf die Halogene aufmerksam machen. So wirkt das Chlor bald vergrößernd, bald vermindernd auf die Anomalie, je nachdem es in die Seitenkette oder in den Kern eines Kohlenwasserstoffes eingeführt ist. An den für o- und p-Chlortoluol und Benzylchlorid gegebenen Zahlen, die große Unterschiede unter sich aufweisen, und bei deren Vergleich die Fehler der Rechenmethode verschwinden, da die Substanzen isomer sind, läßt sich dies mit Leichtigkeit feststellen.

Im allgemeinen ist jedoch der Charakter der Halogene ein etwas schwankender. Sie wirken bald schwach auxochrom bald schwach antiauxochrom. Bei Chlor scheint die antiauxochrome Neigung vorzuherrschen, ebenfalls noch bei Brom, aber vielleicht in geringerem Maße; Jod dagegen vermag auxochrome Tätigkeit zu entfalten.

	A
Chlorbenzol	$-0{,}25$
Brombenzol	$-0{,}09$
Jodbenzol	$+0{,}32$

Außer diesen Zahlen, die das erwähnte Verhalten des Jods bestätigen, kann man noch weitere Gründe aus der Farbenchemie heranziehen. Die Jodnitrobenzole sind als gelbe Körper beschrieben; das Jod hat also gleich einem Auxochrom die Farbe des Nitrobenzols verstärkt. Immerhin ist die auxochrome Kraft des Jods keine große, so daß beim Jodbenzol ein Leuchten mit Teslaströmen nicht zu beobachten ist.

Bei dieser Gelegenheit sei nochmals auf die Ueberlegenheit der magnetischen Molekularrotation über die Molekularrefraktion hingewiesen, sowie es sich um Fragen über die auxochrome Wirksamkeit von Substituenten handelt. Während der schroff antiauxochrome Charakter der Nitrogruppe in aller Schärfe an der magneto-optischen Anomalie sich bemerkbar macht, gibt er sich an der Refraktionsanomalie nicht zu erkennen. Zwar ist letztere ebenfalls abnorm; sie

liegt aber nicht nach der negativen Seite, sondern nach der gleichen wie die der Auxochrome selbst, so daß also der Gegensatz zwischen Auxochrom und Antiauxochrom nicht zum Ausdruck kommt. Daß nicht der Zufall eine Rolle spielt, sondern daß hier innere Beziehungen bestehen müssen, lehrt folgende Tabelle, die Stoffe mit anderen, nicht auxochromen Substituenten enthält:

	Magneto-optische Anomalie	Anomalie der Mol.-Refraktion (bezogen auf Strahl C)
Nitrobenzol	— 2,15	+ 0,49 [1]
o-Nitrotoluol	— 1,73	+ 0,60 [1]
Benzaldehyd	— 0,20	+ 0,76
Aethylbenzoat	— 0,38	+ 0,39
Benzonitril	— 0,20	+ 0,56
Benzoylchlorid	— 1,12	+ 0,86

Man hat den Eindruck, als ob die magneto-optische Anomalie sich gewissermaßen zwischen zwei extremen Polen bewegte, während die Anomalie der Molekularrefraktion nur einem einzigen Pol zustrebte [2]). (Dies liegt vielleicht tiefer in der Natur der Sache begründet. Besitzt doch die magnetische Drehung der Polarisationsebene an und für sich schon einen polaren Charakter, da sie von der Richtung der magnetischen Kraftlinien abhängt und bei Umkehrung des Kraftfeldes sich in umgekehrtem Sinne vollzieht. Bei der Lichtbrechung fallen solche auf Polarität beruhende Erscheinungen weg.)

Wie dem auch sein mag, auf jeden Fall bieten diese Tatsachen einen neuen Beleg der viel größeren Brauchbarkeit der magneto-optischen Anomalie.

6. Kehren wir zu den chemischen Einflüssen der Auxochrome zurück, so können wir aus den besprochenen Tatsachen heraus ableiten, daß durch den Eintritt von Auxochromen das Gefüge des Benzol-

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. **25**, 582 [1898].

[2]) Bei den in der Tabelle aufgenommenen Beispielen enthalten die Substituenten mehrfache Bindungen, die man als den Doppelbindungen des Benzolrings konjugiert auffassen kann. Fehlen diese mehrfache Bindungen oder rücken sie in der Seitenkette so weit hinaus, daß sie den Doppelbindungen des Benzolrings nicht mehr konjugiert sind, dann kann auch die Anomalie der Molekularrefraktion negativ werden. Beispiel dieser Art sind: Chlorbenzol — 0,33, Benzylcyanid — 0,39 (Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2400 [1895]). Diese Zahlen sind annähernd ebenso groß wie beim Benzol selbst, so daß von einer eigentlichen Anomalie nicht geredet werden kann.

rings gelockert und seine Widerstandskraft gebrochen wird, d. h. daß er sich in einem reaktionsfähigen Zustand befindet.

Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit zeigt sich auch bei zahllosen Substitutionsvorgängen. Während Nitrobenzol sich nur schwierig chloriert und bromiert, spielen sich diese Reaktionen bei den Anilinen, Phenolen und mehrkernigen Kohlenwasserstoffen mit größter Leichtigkeit ab.

Nitrierungsprozesse vollziehen sich sehr leicht bei Phenolen und mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, anscheinend schwieriger bei Anilinen. Ich hebe das Wort „anscheinend" hervor, denn bei der Nitrierung eines Anilins geht Salzbildung mit der Salpetersäure (oder auch mit zugesetzter Schwefelsäure) voraus, und zur Nitrierung gelangt also ein Stoff, dessen Aminogruppe infolge Bindung von Säure ausgeschaltet und in der Ausübung ihrer auxochromen Funktionen lahmgelegt ist. Eine zu den Anilinen gehörige Substanz wird sich also bezüglich der Leichtigkeit der Nitrierung ungefähr so verhalten, wie wenn keine Aminogruppe zugegen wäre, ist also nicht mehr mit den Phenolen und mehrkernigen Kohlenwasserstoffen vergleichbar.

Die gleichen Umstände machen sich bei der Sulfurierung geltend, und so kommt es, daß Phenole sich viel leichter und rascher sulfurieren als die Aniline.

Die Auxochrome befähigen den Benzolring zur erleichterten Umsetzung mit anderen Stoffen. Aniline und Phenole eignen sich zu Kondensation mit Aldehyden sehr gut und reagieren zumeist leichter als Benzol selbst; Nitrokörper und auch Karbonsäuren der aromatischen Reihe sind zu diesen Synthesen im allgemeinen viel weniger brauchbar und reagieren nur träge oder gar nicht.

Die Einführung von Säureradikalen, wie etwa Acetyl oder Benzoyl, in den Kern aromatischer Verbindungen, also die Herstellung von Ketonen mit Hilfe von Säuren oder Säurechloriden gelingt bei den auxochromhaltigen Stoffen viel leichter als bei den anderen. Die Aniline reagieren oft schon ohne jedes Kondensationsmittel, so das Dimethylanilin; manchmal ist ein solches Mittel, wie etwa Chlorzink erforderlich. Die Phenole setzen sich etwas schwieriger um, doch gelingt auch bei ihnen die Synthese. So bildet sich aus Resorcin oder aus Hydrochinon beim Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink die entsprechenden Dioxyacetophenone. Das Benzol selbst reagiert viel schwieriger, und zur Einführung von Säureradikalen muß die betreffende Säure in Form ihres Chlorids und als kräftiges Kondensationsmittel das Aluminiumchlorid angewandt werden. Noch mehr

erschwert ist die Reaktion bei Nitrokörpern, die sich selbst in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Säurechlorid kaum noch umsetzen.

Eine eigentümliche Reaktion, die durch sehr kräftige Auxochrome veranlaßt wird, ist die Kuppelung mit Diazoverbindungen. Anilin und sehr leicht seine Alkylderivate zeigen diese Reaktion; sie tritt auf bei Phenolen, wobei besonders deren Salze bevorzugt sind. Auch der Einfluß der Anellierung ist ganz unverkennbar, da im allgemeinen die Derivate des Naphtalins leichter kuppeln als die des Benzols.

7. So offenkundig indessen auch die chemischen Tatsachen den tiefgreifenden Einfluß verraten, so wenig können wir sie vorerst zur Enthüllung der Beziehungen zwischen Auxochrom und Benzolring verwenden. Sind doch die eben angestellten Betrachtungen alle nur qualitativer und nicht quantitativer Natur. Eine alles auf eine gemeinsame Basis stellende Ausgestaltung zu irgend einer quantitativen Methode ist jedoch zur Zeit nicht denkbar, denn es müßte möglich sein, die Reaktionen nicht nur unter genau gleichen Versuchsbedingungen auszuführen, sondern auch sie so zu beeinflussen, daß der Verlauf der Reaktion bei allen Benzolderivaten von Beginn der Umsetzung bis zum Schluß stets ein gleichartiger ist. Es dürfte ziemlich sicher sein, daß die meisten Substitutionen und Kondensationen über Zwischenprodukte verlaufen; E. Bamberger[1]) hat gezeigt, daß die Nitrierung der der Aniline sich in zwei Phasen vollzieht; zunächst ersetzt die Nitrogruppe ein H-Atom der Aminogruppe, und dann erst wandert sie an den Benzolkern. Chattaway und Orton[2]) wiesen für die Chlorierung und Bromierung von Acetylderivaten der Aniline Analoges nach und Armstrong[3]) unterwarf auch andere Substitutionsvorgänge ähnlichen Betrachtungen. Möglich ist auch, daß Benzolderivate in einer tautomeren Form reagieren, so z. B. nach Thiele[4]) die Phenole. Alle diese Umstände verschleiern die Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Zustand des Benzolringes, so daß selbst die exaktesten Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit die Methode zu keiner quantitativen gestalten können. Als weiteres störendes Moment kommt noch hinzu, daß in den Fällen, bei welchen der Ort, in den der neue Substituent eintreten soll, schon vorher durch irgend eine Gruppe besetzt sein, die Reaktion daher ausbleiben oder eine andere Richtung einnehmen kann. In diesen Fällen bekommt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 399 [1895].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3573 [1899]; **33**, 3057 [1900].
[3]) Chem. News **80**, 164 [1899].
[4]) Ann. d. Chem. **306**, 129 [1899].

man überhaupt keinen Aufschluß über den Zustand, der, wenn dem Substituenten der Eintritt nicht verwehrt wäre, sich trotzdem als ein sehr reaktionsfähiger erweisen könnte. Kommt es ja doch zuweilen vor, daß der neue Substituent den alten aus seinem Platze verdrängt.

8. Außer auf die Reaktionsfähigkeit üben die Auxochrome auch einen Einfluß darauf aus, in welchen Ort des Moleküls der neue Substituent eintritt. Die Auxochrome lenken nach para oder ortho[1]). Begünstigt ist bei kräftigen Auxochromen die para-Stellung, falls dieselbe noch unbesetzt ist, und so kommt es, daß z. B. Dimethylanilin hauptsächlich p-Derivate liefert. Beim Bromieren entsteht p-Bromdimethylanilin, beim Kuppeln bildet sich p-Dimethylaminoazobenzol, mit Phosgen wird p-p′-Tetramethyldiaminobenzophenon erzeugt, beim Behandeln mit Benzaldehyd und Chlorzink wird p-p′-Tetramethyldiaminotriphenylmethan gewonnen u. s. w.

Bei schwächeren Auxochromen treten häufig auch o-Derivate in reichlicher Menge auf, selbst dann, wenn die p-Stellung noch frei ist, so erhält man beim Chlorieren, Bromieren, Nitrieren und Sulfurieren von Phenol leicht para- und ortho-Derivate nebeneinander. Da infolge der Salzbildung mit Basen der Hydroxylsauerstoff seinen auxochromen Charakter verstärkt, so verhält sich das Phenol in alkalischer Lösung etwas anders. Es entsteht beim Kuppeln mit Diazoverbindungen fast nur die p-Verbindung[2]).

Substituenten mit ausgesprochenem antiauxochromen Charakter scheinen die o- und p-Stellung zu schützen. Sie lenken den neuen Substituenten vorwiegend nach meta. Das Nitrobenzol liefert beim Nitrieren hauptsächlich m-Dinitrobenzol und nur in geringen Mengen die o- und p-Verbindung. Auch beim Behandeln mit Halogen oder Schwefelsäure ist die Entstehung des m-Derivates bevorzugt. Die Bildung der Substitutionsprodukte vollzieht sich ungleich viel schwieriger als bei auxochromhaltigen Benzolderivaten[3]); es laufen also Erschwerung der Reaktionsfähigkeit und Direktion nach meta-Stellung nebeneinander her.

Der Nitrogruppe analog verhält sich das Karboxyl, das ebenfalls zur Hauptsache m-Derivate liefert. Auch die Aldehydgruppe kann angeführt werden. Die Halogene haben bereits die Grenze überschritten und liefern ortho- und para-Derivate. Ihre dirigierende

[1]) H. Kauffmann, Journ. f. prakt. Chem. **67**, 337 [1903].

[2]) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3188 [1900].

[3]) Messungen der Nitrierungsgeschwindigkeit hat Haavard Martinsen durchgeführt. Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 605 [1907].

Kraft ist indessen nur eine geringe und wird von der der eigentlichen Auxochromen stark überwogen.

Einige besondere Worte sind noch über die Nitrierung der Aniline beizufügen. Bei diesem Prozeß unterliegt nicht, wie schon oben bewiesen, das Amin selbst der Nitrierung, sondern ein Salz desselben. Da durch die Bindung von Säure die Aminogruppe so stark an Wirksamkeit einbüßen kann, daß die magneto-optische Anomalie negativ und also die jetzt vorhandene, fünfwertigen Stickstoff enthaltende Gruppe den Antiauxochromen vergleichbar wird, so überrascht die bekannte Bildung von m-Nitranilin beim Nitrieren in konzentriert-schwefelsaurer Lösung in keiner Weise [1]). Es liegt demnach hier keineswegs eine Abweichung von der allgemeinen Regel, sondern ganz im Gegenteil eine sehr schöne Bestätigung der Auxochromtheorie vor.

II. Einfluß der Auxochrome auf den Zustand des Benzolrings.

9. Die Lumineszenz aromatischer Verbindungen hat ihren Sitz im Benzolkern. Da sowohl ihre Intensität wie ihre Farbe von Substanz zu Substanz Abstufungen und Uebergängen unterworfen sind, so muß im Benzolkern irgend etwas Wechselfähiges zugegen sein. Wir erkennen, daß unabhängig von allen Vermutungen über die Konstitution des Benzols für den Benzolring wechselnde Zustände anzunehmen sind. Die gleiche Erkenntnis drängen uns die Beziehungen auf, welche uns bei der magneto-optischen Anomalie begegnet sind. Der Zustand des Benzolradikals ist bestimmt durch den ihm innewohnenden Energiegehalt oder, atomistisch ausgedrückt, durch die zwischen und an den sechs Kohlenstoffatomen tätigen Kräfte.

Der Zustand eines Benzolringes ist in allererster Linie abhängig von der Natur und der Stellung der sechs mit dem Ring verbundenen Atome oder Gruppen. In jedem Benzolderivat hat der Ring seinen eigenen Zustand, so daß also die Zahl der möglichen Zustände ebenso groß wird wie die Zahl der möglichen Benzolderivate. Zufällige Gleichheit zweier oder mehrerer Zustände ist nicht ausgeschlossen, ist aber wenig wahrscheinlich und erst auf experimentellem Wege zu ermitteln. Da die Zahl der möglichen Zustände eine ungeheuer große ist, muß die bunteste Mannigfaltigkeit herrschen; manche werden sehr stark voneinander abweichen, manche werden nur geringe Unter-

[1]) Flürscheim, Journ. f. prakt. Chem. **66**, 321 [1902]. — H. Kauffmann, Journ. f. prakt. Chem. **67**, 338 [1903].

schiede aufweisen. Auf jeden Fall muß es aber als möglich erscheinen, die aromatischen Verbindungen so in Reihen anzuordnen, daß die Zustände zweier aufeinander folgender Stoffe fast die gleichen sind, und daß erst bei weiter auseinander liegenden Verbindungen größere Abweichungen auftreten. Die Festlegung der Reihenfolge kann nur mit Hilfe des Experimentes geschehen; wir müssen für den Benzolring charakteristische Eigenschaften, die sowohl chemischer wie physikalischer Natur sein können, herausgreifen und mit den Werten dieser Eigenschaften als Richtschnur die Aneinanderreihung durchführen. Wir bemerken dann, daß in diesen Reihen gewisse Eigenschaften stetig ausgeprägter werden, daß also allmähliche Annäherung an besonders ausgezeichnete Werte stattfindet. Diesen ausgezeichneten Werten entsprechen ausgezeichnete Zustände, die als Grenzzustände anzusehen und zu bezeichnen sind. Die Grenzzustände sind demnach gewisse ideale Zustände[1], denen sich die gewöhnlichen, die ja weitaus die häufigeren sind, mehr oder weniger vollständig nähern. Die gewöhnlichen können auch als mittlere betrachtet werden, da sie eine Mittelstellung zwischen zwei oder vielleicht auch mehreren Grenzzuständen einnehmen.

10. Die zunächst zu lösende Aufgabe ist, die Grenzzustände aufzudecken und zu charakterisieren. Der D-Zustand ist ein Grenzzustand. Je intensiver die Lumineszenz ist, je näher sie der Violett liegt, je anomaler sich Molekularrefraktion und magnetische Molekularrotation verhalten, desto ausgeprägter ist der Ring eines Benzolderivates im D-Zustand. Ob es eine Substanz gibt, die den reinen idealen D-Zustand repräsentiert, ist fraglich; immerhin kennen wir Verbindungen, die ihm ziemlich nahe kommen dürften: das sind z. B. Dimethyl-p-phenylendiamin und Dimethyl-β-naphtylamin.

Der D-Zustand des Benzolringes befähigt eine aromatische Verbindung, wie aus den Darlegungen über die chemischen Einflüsse der Auxochrome hervorgeht, zu zahlreichen Reaktionen. Er ermöglicht insbesondere sehr erleichterte Oxydation der Substanz, wobei dem Auftreten gewisser, manchmal sehr beständiger Zwischenprodukte, der Chinone, das größte Interesse entgegenzubringen ist. Wir können aussprechen:

Aromatische Stoffe, deren Ringe sich im D-Zustande befinden, sind prädisponiert, bei der Oxydation in Chinone oder Chinoide überzugehen.

---

[1]) v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1272 [1890].

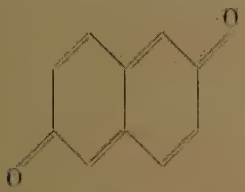
Verbindungen, wie p-Phenylendiamin und seine Alkylderivate, deren Ringe den D-Zustand schon in hohem Maße aufweisen, liefern bei der Oxydation, etwa mit Chromsäure, mit der größten Leichtigkeit Chinon. Bei vorsichtiger Behandlung mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd lassen sich auch Chinonimide darstellen[1]).

Bei den Kohlenwasserstoffen, deren Ringe den D-Zustand vertreten, steht unter den ersten das Anthracen, dessen Ueberführung in Anthrachinon mit Chromsäure unschwer von statten geht. Auch Phenanthren und schon Naphtalin sind in Chinone umwandelbar.

Da es sowohl para- wie ortho-Chinone gibt, so erhebt sich die Frage, ob beide Arten gleichbegünstigt sind oder welche von beiden den Vorzug genießt. Die Leuchtversuche mit Teslaströmen sprechen gegen eine Gleichberechtigung und zu Gunsten der para-Chinone. Ein einfaches Beispiel gibt die Entscheidung. Hydrochinon oder p-Dioxybenzol leuchtet schön, Brenzkatechin oder o-Dioxybenzol dagegen nur ganz schwach. Die Alkyläther verhalten sich ganz analog. Auch in anderen Fällen sprechen häufig p-Verbindungen leichter an und lumineszieren in stärkerem Licht.

Der D-Zustand ist also in chemischer Hinsicht dahin zu charakterisieren, daß er dem Benzolring in höchstem Maße die Fähigkeit verleiht, bei der Oxydation p-chinoid zu werden.

Die vor kurzem von Willstätter und Parnas gemachte Entdeckung des amphi-Naphtochinons[2]), eine Verbindung, deren parachinoide Struktur über zwei Ringe hinüber sich erstreckt,



ist eine schöne Bestätigung unseres Satzes, denn das 2-6-Dioxynaphtalin ist tief im D-Zustand, da sein Alkyläther mit Teslaströmen sehr schön leuchtet.

Da die Ringe der violett fluoreszierenden Substanzen sich im D-Zustand befinden, so müssen sie zu Chinoiden oxydierbar sein. Die Naphtalinreihe bietet viele Belege, die in voller Uebereinstimmung mit

[1]) Willstätter u. Pfannenstiel, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4605 [1904].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1406 [1907].

dieser Schlußfolgerung sind; so fluoresziert etwa α-Naphtylamin violett und gibt mit Chromsäure α-Naphtochinon. In manchen Fällen sind Chinoide nicht isolierbar, offenbar nur deswegen nicht, weil sie sich gleich weiter zersetzen; aber es läßt sich für viele kräftig violett fluoreszierende Verbindungen wenigstens das zeigen, daß sie sehr oxydabel sind. Alkalische Lösungen von β-Naphtol fluoreszieren schön violett und nehmen allmählich Luftsauerstoff auf. Intensiver noch fluoreszieren alkalische Lösungen von 2-6-Dioxynaphtalin, die sich schnellstens bräunen; die Entdeckung des amphi-Naphtochinons bestätigt auch hier die vorgetragene Auffassung.

11. Während im D-Zustand die typischen aromatischen Eigenschaften des Benzolrings zum Ausdruck gelangen, gibt es noch einen Grenzzustand ganz verschiedener Art, in welchem sich mehr der aliphatische Charakter offenbart. Dieser Grenzzustand wird durch die Antiauxochrome, vorzugsweise durch die Nitrogruppe bedingt. Die magneto-optische Anomalie nimmt die niedrigsten Werte an, so daß die Unterschiede zwischen der beobachteten und der berechneten magnetischen Molekularrotation nur gering sind. Wir können uns vorstellen, daß im Idealfall die Unterschiede vollends ganz wegfallen.

Auch in chemischer Hinsicht tritt der aliphatische Charakter dieses Zustandes zu Tage, wie für einige Beispiele gezeigt werden soll. Aehnlich wie in den Halogenalkylen oder in den Säurechloriden ist das Halogen leicht beweglich; im Chlordinitrobenzol und im Pikrylchlorid ist das Chlor sehr reaktionsfähig und setzt sich beispielsweise unschwer mit Alkalien um, ein Verhalten, das wir beim Chlorbenzol noch nicht vorfinden. — Die leichte Substituierbarkeit von Wasserstoffatomen, die ja gerade den Grundzug des Wesens der aromatischen Verbindungen bildet, ist erschwert oder gar aufgehoben. Charakteristische Reaktionen wie Aluminiumchloridsynthesen oder Kondensationen mit Aldehyden vollziehen sich nur träge oder bleiben überhaupt völlig aus.

12. Das Bestehen weiterer Grenzzustände des Benzolrings ist, wenn die Untersuchungen voraussetzungslos durchgeführt werden sollen, als eine selbstverständliche Möglichkeit zu betrachten; doch im Rahmen dieses Vortrags braucht hierauf nicht näher eingegangen zu werden.

Wie stellt sich nun die Valenzlehre zu dem Begriff des „Zustandes“? Die Valenzlehre muß unbedingt mit den beschriebenen Anschauungen rechnen, da dieselben, genau genommen, nur ein Einteilungsprinzip und weder eine Theorie noch eine Hypothese dar-

stellen. Zunächst ist zu betonen, daß aus der Tatsache, daß nur ein einziges Monoderivat, nur drei Diderivate u. s. w. des Benzols möglich sind, keineswegs folgt, daß der Benzolring eine symmetrische oder sonst irgend eine besondere Verteilung der Valenzen aufweisen müsse. Dieser Schluß ist früher öfters gezogen worden, aber trotzdem ganz willkürlich, also für keinerlei Aussage über die Konstitution des Benzols verwendbar. Das einzige, was man schließen darf, ist: der Zustand des Ringes ist eine eindeutige Funktion der sechs Atome oder Substituenten, die mit dem Ring verbunden sind. Durch die Berücksichtigung dieses Satzes macht man sich von Schranken frei, die die ältere Benzolforschung sich unnötigerweise stets auferlegte. Gleichgültig, welche Konstitution der Benzolring auch haben mag, stellt man einen Stoff mit gegebenen Substituenten von gegebener Stellung her, so stellt sich im Ring der dazu gehörige eindeutig bestimmte und daher einzig mögliche Zustand von selbst ein.

Die Valenzlehre in ihrer herkömmlichen Form ist zur Darstellung der Zustände wenig geeignet. Hätten alle Zustände dieselbe Konstitutionsformel, so ist ganz unbegreiflich, warum sie so enorm verschiedenes Verhalten zeigen; besäßen sie hingegen verschiedene Formeln, so müßten die Konstitutionen ebenso wie die Zustände kontinuierlich ineinander übergehen. Eine solche Kontinuität lassen aber unsere Strukturformeln nicht zu, denn nach der Valenzlehre hat ein Stoff die eine oder die andere Formel, nicht aber eine dazwischen liegende.

Will man aber auf die Valenzlehre nicht verzichten und sie zur bildlichen oder symbolischen Darstellung der Wirkungsweise der Auxochrome verwenden, so muß sie irgendwie eine Abänderung erfahren. Soll die Valenzlehre, die der Chemie unentbehrlich geworden ist, dabei nicht eine Erschütterung bis in ihre Grundfeste erleiden, so bleibt nichts anderes übrig, als das unbeweisbare und daher willkürliche Dogma von der Unteilbarkeit der Valenz aufzugeben. Daß dadurch die chemische Forschung nur gewinnen kann, ist in erster Linie von Thiele und später von anderen dargetan worden.

Der große Vorzug, der durch die Thielesche Theorie der Partialvalenzen[1]) geschaffen wird, besteht darin, daß wir variable Formeln aufstellen können. Einzig und allein den Grenzzuständen entsprechen Konstitutionsformeln im Sinne der alten Valenzlehre, alle

[1]) Ann. d. Chem. **306**, 125 [1899].

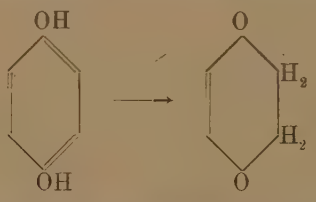
dazwischen liegenden Zustände erhalten dazwischen liegende Formeln und sind nur mit Hilfe von Partialvalenzen ausdrückbar.

Die Auxochromtheorie bekümmert sich vor allem anderen um die Formel, die dem D-Zustand zu erteilen ist. Bekommt sie doch dadurch Antwort über die durch die Auxochrome verursachte Beeinflussung der Verteilung der Partialvalenz.

13. Die ersten Anhaltspunkte über die Konstitutionsformel des idealen D-Zustandes gewann ich auf folgendem Weg.

Aldehyde und Ketone vermögen mit Teslaströmen zu leuchten und zwar zumeist mit blauer Farbe. Die Aether der ihnen tautomeren Enole sind dieses Leuchtvermögens beraubt [1]).

Hätten Hydrochinon und seine Alkyläther die Kekulésche Formel, so könnten sie als Enol oder Enoläther eines hypothetischen Diketons von nachstehender Konstitution gelten.



Als Enol oder Enoläther dürften sie jedoch mit Teslaströmen nicht leuchten; in Wirklichkeit luminescieren sie jedoch ziemlich leicht. Der D-Zustand kann daher nicht durch die Kekulésche Formel dargestellt werden [2]).

Dieselbe Schlußfolgerung ergibt sich für alle leuchtfähigen Phenole und Phenoläther, und deren Zahl ist, besonders wenn man noch die schwächer leuchtenden mit heranzieht, keine geringe.

14. Einen Schritt weiter kommen wir unter Benützung der klassischen Untersuchungen Baeyers über die Konstitution des Benzols [3]).

Nach Baeyer hat man dem Phloroglucin die Kekulésche Formel zuzuweisen. Der Phloroglucintrimethyläther hat sehr schwaches Leuchtvermögen; er befindet sich also nur in ganz geringem Grade im D-Zustand, so daß sich die unter 13. entwickelte und die Baeyersche Auffassung in voller Uebereinstimmung begegnen.

---

[1]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 478 [1902].
[2]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3670 [1902].
[3]) v. Baeyer, Ann. d. Chem. **269**, 177 [1892].

Ferner hat Baeyer abgeleitet, daß dem Terephtalsäureester die etwas modifizierte Diagonalformel zukommt. Diese Formel vertritt den aliphatischen Grenzzustand des Benzolrings; denn der Terephtalsäureester leuchtet nicht und ist im Besitze einer negativen, magnetooptischen Anomalie.

Dank diesen Ueberlegungen wird die Wahl der Formeln für den D-Zustand wesentlich eingeschränkt. Schließen wir die Möglichkeit von Metabindungen innerhalb des Benzolrings aus, so bleibt allein noch die Dewarsche Formel

übrig. Dieses Resultat, dessen Inhalt dem wesentlichen Kern nach, wie man das Benzolproblem auch anfassen mag, sich stets immer wieder bestätigt, war die Veranlassung, den Grenzzustand als D-Zustand (abgekürzt von Dewar) zu bezeichnen[1]).

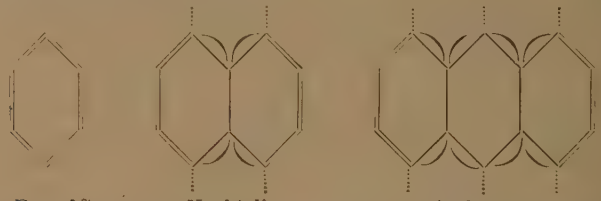
15. Obgleich die Formel noch nicht endgültig und exakt die Konstitution des D-Zustandes wiedergibt, — ist sie ja nur auf indirektem Wege in das Problem eingeführt worden —, so deckt sie sich mit der Erfahrung doch schon sehr gut. Die leichte Oxydierbarkeit der im D-Zustand befindlichen Ringe zu chinoiden Stoffen findet die denkbar einfachste Ausdrucksweise, da durch die parallelen Doppelbindungen schon zum vornherein das Skelett des Chinonmoleküls vorgezeichnet ist. Es bedürfte lediglich noch der Lösung der Parabindung, und das chinoide Molekül ist fertig. Da diese Lösung mit Hilfe von Oxydationsmitteln sich außerordentlich leicht vollzieht, umso leichter, je mehr ein Ring sich im D-Zustand befindet, so hätten wir die Parabindung als eine extrem lockere Verkettung anzusehen. Dadurch erhielte diese Parabindung ihr eigenes Gepräge und wäre total verschieden von anderen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen. Sie müßte, wenn ihr tatsächlich eine reale Bedeutung zuzumessen ist, verantwortlich gemacht werden für die anomal hohen Werte der Molekularrefraktion und der magnetischen Molekularrotation; denn die anderen Teile oder Bindungen des Moleküls heben sich chemisch durch Eigenheiten nicht besonders ab.

16. Weitere Enthüllungen über diese vermeintliche Parabindung gewinnen wir, wenn wir uns enger an die von Thiele entwickelte

[1]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3671 [1902].

Theorie der aromatischen Verbindungen [1]) anlehnen. Zugleich ist dieses ein zweiter Weg, um die Konstitutionsformel des D-Zustandes herzuleiten. Die Beschreitung dieses weiteren Wegs ist auch schon darum erforderlich, weil die oben vorgenommene Ausschließung von Metabindungen, obgleich sie Stützen in den Tatsachen hat, zu hypothetisch erscheinen mag.

Halten wir uns an die von Thiele eingeführte Zeichensprache, so haben wir für die drei Stoffe Benzol, Naphtalin und Anthracen folgende Schema anzusprechen:



Benzol [2]) Naphtalin Anthracen.

Benzol ist nicht im D-Zustand, die Verteilung der Partialvalenzen dieser Substanz kommt also nicht in Betracht. Naphtalin befindet sich bereits im D-Zustande, in viel höherem Grade jedoch Anthracen. Das Eigenartige, welches den Unterschied in der Valenzverteilung zwischen Benzol und Naphtalin ausmacht, findet sich beim Anthracen im mittleren Ringe noch ausgeprägter. Da dazuhin noch dieser Ring durch die Prädisposition, durch Oxydation chinoid zu werden, ausgezeichnet ist, so haben wir in ihm eine für den D-Zustand charakteristische Verteilung der Valenzen.

Greifen wir das Wesentliche dieser Verteilung heraus, so bietet sich folgendes Bild dar:

Eine einfache Ueberlegung lehrt, daß im idealen D-Zustand der durch die punktierte Linie dargestellte Betrag an freier Valenz ein Maximum und der durch die Bögen angedeutete Ausgleich von Partial-

[1]) J. Thiele, Ann. d. Chem. **306**, 125 [1899].

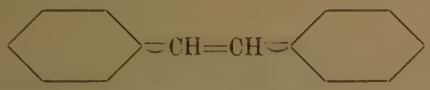
[2]) Die hohe magnetische Molekularrotation des Benzols findet durch diese Formel eine ausreichende Erklärung. Vergl.: W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. **91**, 806 [1907].

valenz ein Minimum sein muß. Diese Formel ist dann nichts anderes als die in die Lehre von den Partialvalenzen übertragene Dewarsche Formel. Augenscheinlich wird dieses Ergebnis ganz von selbst, sowie man, wie dies als letzte Konsequenz diese Lehre erfordert, die Valenzstriche durch Kraftliniensysteme sich ersetzt denkt.

Die eben gewonnene Erkenntnis erleichtert uns das Verständnis der besonderen Eigentümlichkeiten, welche uns die Parabindung auftischt. Die Parabindung ist keine wahre Bindung und wird uns nur durch die Symbole der unzulänglichen chemischen Zeichensprache der alten Valenzlehre vorgetäuscht. Die nachfolgenden weiteren Betrachtungen über den D-Zustand, die zugleich die geheimnisvolle Wirkung der Auxochrome ans Tageslicht ziehen, sind daher in der Sprache der Partialvalenzen durchgeführt.

17. Zu wiederholten Malen wurde in früheren Abschnitten hervorgehoben, daß die Aethylenbindung eine den eigentlichen Auxochromen gleiche Wirkung auf den Benzolkern zu äußern vermag. In dieser Erkenntnis liegt der Schlüssel zur Lösung der Frage nach den wesentlichen Eigenheiten, die eine Gruppe zum Auxochrom stempeln.

Einer der einfachsten Fälle, in welchem die Aethylenbindung sich auxochrom verhält, ist das Stilben, dem die Lehre von den Partialvalenzen, soweit die Aethylenbindung in Betracht kommt, folgendes Schema erteilt:



Das Wesentliche hieran ist zunächst, daß die auxochrom wirkende Gruppe unter Beanspruchung eines beträchtlichen Betrages von Partialvalenz an die Benzolringe geknüpft ist. Wir können hieraus schließen, daß Auxochrome solche Gruppen sind, die bei ihrer Verkettung mit Benzolringen mehr als eine ganze Valenz erfordern.

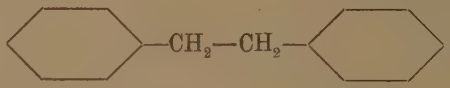
Sinkt der Betrag an zur Verfügung stehender Partialvalenz, so nimmt auch der auxochrome Charakter ab. So fällt z. B. die magnetooptische Anomalie (pro Ring) vom Stilben zum Styrol[1]) von 3,96 auf 1,60 herunter.

Im Styrol[2])

[1]) W. H. Perkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 643 [1896].

[2]) Die punktierte Linie bedeutet freie Valenz.

ist die Aethylenbindung mit weniger Valenz an den Benzolkern gekettet als im Stilben. Ist schließlich gar keine Partialvalenz mehr zur Verkettung mit dem Benzolring in Anspruch genommen wie etwa im Dibenzyl



so ist von auxochromer Wirkung keine Rede mehr.

18. Diese an Kohlenwasserstoffen aufgefundene Regelmäßigkeit muß, soll ihr allgemeine Gültigkeit zugesprochen werden, für alle Auxochrome zutreffen. Daß dies in der Tat der Fall ist, möge zunächst für die Aminogruppe gezeigt werden.

Der Stickstoff übt einzig und allein im dreiwertigen Zustande seine Funktionen als kräftiges Auxochrom aus und verliert dieses Vermögen, sobald er fünfwertig wird. Die vierte und die fünfte Valenz, d. h. diejenigen, die bei der Salzbildung mit Säuren in Tätigkeit treten, sind daher auf ihre Mitbeteiligung an den auxochromen Einflüssen zu prüfen; denn sowie diese beiden Valenzen durch die Säure in Beschlag gelegt werden, ist ja der Stickstoff seines auxochromen Charakters beraubt.

Unter der fünften Valenz sei diejenige verstanden, die das Säureanion addiert und die bei der elektrolytischen Dissoziation des Salzes frei wird und als Träger einer positiven elektrischen Ladung den Molekülrest zu einem Kation stempelt. Da diese fünfte Valenz im Ion frei und ungebunden vorhanden ist, und trotzdem die Gelegenheit sich entgehen läßt, mit freien, am Benzolring vorhandenen Partialvalenzen sich so abzusättigen, daß eine auxochrome Wirkung zu stande kommt, so ist zu schließen, daß ihr eine wesentliche Rolle bezüglich der auxochromen Erscheinungen nicht beizumessen ist. Demnach ist die vierte Valenz heranzuziehen, und wir haben auszusprechen: Mit je mehr Partialvalenz die vierte Valenz des Stickstoffs an den Benzolring gekettet ist, desto mehr kommen die auxochromen Eigenschaften dieses Elementes zum Ausdruck.

Im allgemeinen wird nur ein geringerer oder größerer Teil der vierten Valenz zum Verbrauch gelangen, und nur im Idealfalle wird sie ganz beansprucht sein. Wir haben etwa für das Dimethylanilin das Bild:

Bei der Salzbildung addiert die vierte Valenz ein Wasserstoffatom; sie wird dadurch völlig abgesättigt und zugleich zur Verzichtleistung auf anderweitige Verkettungen, auch auf solche mit den Partialvalenzen des Benzolrings, gezwungen. Mit anderen Worten: Infolge der Salzbildung besitzt die vierte Valenz nicht mehr das Vermögen, Partialvalenzen des Benzolrings zu beanspruchen und geht daher ihrer auxochromen Wirksamkeit verlustig.

Es bedarf wohl keiner besonderen Erklärung, warum die Addition von Halogenalkyl sich ganz analog zu der von Säuren äußert. Die Verhältnisse sind genau dieselben.

Die Natur der vierten Valenz ist einer der wichtigsten Faktoren für den Grad des basischen Charakters der Amine. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kann man ganz allgemein, gleichgültig, ob ein aliphatisches oder ein aromatisches oder sonst ein Amin in Frage kommt, beweisen, daß eine Verbindung unter sonst gleichbleibenden Umständen umso basischer ist, je fester von der vierten Valenz Wasserstoffionen festgehalten werden. Daraus entspringt für unser Problem ein Zusammenhang zwischen basischen und auxochromen Eigenschaften, ein Zusammenhang, der mit den Tatsachen Hand in Hand geht. Bei vergleichbaren Verbindungen wächst die auxochrome Kraft parallel dem basischen Verhalten der Aminogruppe. Ammoniak wird durch Eintritt von Alkylen eine stärkere Base; in gleicher Weise wird die Aminogruppe ein stärkeres Auxochrom, wie deutlich hervortritt, wenn man die magneto-optische Anomalie als Maßstab der auxochromen Kraft nimmt:

$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH(CH_3)$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$
3,82	6,35	8,59	8,82

Sowohl die Theorie wie die Erfahrung nötigt daher zum Satze: Die auxochrome Kraft der Aminogruppe steht mit

ihren basischen Eigenschaften in einem inneren Zusammenhang.

18. Die gleichen Anschauungen haben wir auf auxochromen Sauerstoff zu übertragen. In den Phenoläthern ist der Sauerstoff zweimal mit je einer Valenz an Kohlenstoff gebunden. Eine Bindung des Sauerstoffs an den Benzolring unter Beanspruchung von Partialvalenz ermöglicht sich also nur dann, wenn dieses Element höher als zweiwertig angenommen wird. Wir folgen daher der jetzt allgemein aufgenommenen Voraussetzung der Vierwertigkeit des Sauerstoffs [1]). Wir bezeichnen als vierte Valenz diejenige, die bei der Salzbildung die Säureionen addiert, und ersehen dann, analog wie oben, daß die dritte Valenz die auxochromen Eigenschaften des Sauerstoffs bedingt. Für die Phenoläther ergibt sich daher ein Schema wie folgendes

Auch hier erkennen wir: Die auxochromen Eigenschaften des Sauerstoffs sind im Zusammenhang mit seinen basischen [2]).

Den Phenoläthern analog verhalten sich die undissoziierten Moleküle der Phenole, welchen das gleiche Bild für die Verteilung der Valenz zuzuweisen ist. Für die Ionen der Phenole hat ebenfalls dieses Bild Gültigkeit; nur ist zu berücksichtigen, daß am Sauerstoff, da der Hydroxylwasserstoff sich infolge der Dissoziation von ihm weggegeben hat, eine ganze Valenz frei geworden ist. Diese sättigt nun, wie die dritte Valenz, Partialvalenzen des Benzolrings ab, so daß jetzt

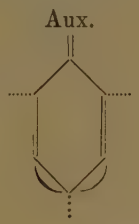
---

[1]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2679, 3612 [1901]; **35**, 1201 [1902]. — Collie u. Tickle, Chem. Soc. Tr. **75**, 710 [1899]. — Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2601 [1899].

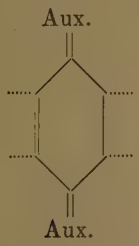
[2]) R. Meyer u. Hartmann, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3951 [1905] haben beim 1,3,6-Trioxynaphtalin ein Chlorhydrat isolieren können. Die Existenz dieses Salzes bestätigt den basischen Charakter des auxochromen Sauerstoffes. Ueber Anzeichen basischer Eigenschaften des Sauerstoffs von Phenoläthern vergl.: H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1189 [1902] u. H. Kauffmann u. Beisswenger, ebenda **36**, 565 [1903].

die Bindung zwischen Sauerstoff und Ring mit einem sehr hohen Betrag an Partialvalenz stattfindet. Die auxochrome Kraft wächst dadurch stark an, ganz in Uebereinstimmung mit der Tatsache, daß diese Kraft beim Uebergang vom freien Phenol zum Salz eine sehr kräftige Vermehrung erfährt.

19. Die Konstitutionsformel des idealen D-Zustandes läßt sich mit den erworbenen Anschauungen noch auf einem dritten unabhängigem Weg festlegen. Ein Auxochrom von maximaler idealer Wirksamkeit verlangt folgendes Schema:



bei dem in Parastellung ein sehr großer Betrag an Valenz als frei erscheint. Da zwei Auxochrome, wenn sie paraständig zueinander sind, den D-Zustand am meisten begünstigen, so ergibt sich für diesen Zustand im Idealfalle:



Wir heben als wichtigstes Moment hervor, daß der Benzolring im D-Zustand, wie man die Formel auch ableiten mag, stets mit zwei parallelen Doppelbindungen begabt ist. In der Fluoreszenztheorie wird bewiesen, daß die Doppelbindungen der Sitz der Emission bei den Lumineszenzerscheinungen sind.

Die Konstitutionsformel des idealen D-Zustandes ist scheinbar identisch mit dem Schema, das man in üblicher Weise den Chinoiden erteilt. Diese Gleichheit ist jedoch nur äußerlich und verschwindet sofort, wenn für die Chinoide die auf Grundlage der Lehre der Partialvalenzen zu entwickelnde Formel, die ja allein nur zum Vergleich herangezogen werden darf, genommen wird:

Während im idealen D-Zustand die durch Bögen ausgedrückten Bindungen 1—2, 3—4, 4—5 und 6—1 verschwinden, erreichen sie im Gegensatz hierzu in echten Parachinoiden ein Maximum[1]). Dabei unterliegen die parallelen Doppelbindungen einer derartigen Verschiebung ihres inneren Wesens, daß sie schließlich unfähig zur Lichtemission werden[2]).

III. Zusammenwirken von Auxochromen unter sich und mit Chromophoren.

20. Entsprechend den drei Paaren von Parastellen im Benzolring, nämlich 1—4, 2—5 und 3—6, vermag der D-Zustand dreimal aufzutreten. Da Verbindungen, welche ihre Auxochrome entweder in 1—4- oder in 2—5- oder 3—6-Stellung enthalten, erfahrungsgemäß sich als völlig identisch erweisen, so sind diese drei D-Zustände alle unter sich gleichwertig, und es darf keiner vor dem anderen bevorzugt werden. Alle drei können gleichzeitig im Benzolring vorhanden sein; ihre Wirkungen lagern sich dann übereinander, und der im Ring herrschende Zustand ist dann ein mittlerer, zwischen ihnen gelegener. Zur Charakterisierung dieses mittleren Zustandes ist es zweckmäßig, die drei D-Zustände durch besondere Bezeichnungen zu unterscheiden. Derjenige, der bei der Oxydation 1—4 Chinone liefert, sei D_1 genannt und in analoger Weise die beiden anderen D_2 und D_3.

Zwei Auxochrome, die in p-Stellung zueinander sind, rufen nur einen einzigen D-Zustand hervor und unterstützen sich gegenseitig. Befinden sie sich jedoch in o- oder m-Stellung zueinander,

---

[1]) Die Formel deckt sich mit den von Willstätter u. Parnas ausgesprochenen Anschauungen. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1407 [1907].

[2]) Einen weiteren Unterschied offenbart die Elektronentheorie. Benzolderivate, die im D-Zustand sind, oxydieren sich leicht, enthalten also leicht entfernbare (negative) Elektronen. Im D-Zustande sind somit sehr bewegliche Elektronen zugegen. Umgekehrt zeichnen sich ideale Chinoide durch leichte Reduzierbarkeit aus, besitzen also äußerst große Neigung, Elektronen aufzunehmen.

dann sucht jedes für sich einen D-Zustand zu erzeugen, und die Folge davon ist, daß sich zwei D-Zustände gleichzeitig, aber keiner von beiden sehr kräftig, ausbilden.

Auch die Verhältnisse bei drei Auxochromen lassen sich leicht überschauen. Nur bei der Verbindung, welche die Auxochrome in 1,2,4-Stellung, also zwei derselben paraständig, hat, kann allenfalls ein Zusammenwirken eintreten, aber nur in beschränktem Umfange, da das in 2 befindliche Auxochrom die beiden anderen stört. Die Isomeren mit den Stellungen 1,2,3 und 1,3,5 sind so beschaffen daß jedes der Auxochrome einen anderen D-Zustand begünstigt und somit stets den beiden anderen im Wege steht; infolgedessen bilden sich alle drei D-Zustände aus, aber jeder nur schwach.

Diese Ueberlegungen werden durch die Lumineszenzerscheinung bestätigt. Die Prüfung geschah an Aethern von Phenolen. Der Hydrochinondimethyläther, der seine beiden Methoxyle paraständig enthält, und daher den D-Zustand am ausgesprochensten repräsentiert, leuchtet mit Teslaströmen schön. Seine Isomeren lumineszieren nur ganz schwach, denn gleichgültig, welcher von den beiden in ihnen vorhandenen D-Zuständen anspricht, es ist jeder von ihnen nur wenig ausgebildet. Aehnlich liegen die Dinge bei den Trimethyläthern des Pyrogallols $C_6H_3(OH)_3$ (1,2,3) und des Phloroglucins $C_6H_3(OH)_3$ (1,3,5). Welcher auch von den drei in ihnen sich findenden D-Zuständen auf die Teslaströme reagieren mag, keiner ist sehr ausgebildet, und darum lumineszieren beide Stoffe nur schwach. Selbst im Aether des Oxyhydrochinons $C_6H_3(OH)_3$ (1,2,4) ist der D-Zustand noch zu wenig hervortretend, als daß kräftiges Leuchten sich einstellen könnte.

Die sich hier offenbarenden Beziehungen sind für die Lumineszenzerscheinungen von großer Bedeutung. Ich habe darauf in meiner Monographie über Fluoreszenz besonderen Nachdruck gelegt und sie unter der Bezeichnung Verteilungssatz der Auxochrome zusammengefaßt [1]).

21. Die Tatsachen, mit welchen sich der Verteilungssatz der Auxochrome beschäftigt, beweisen mit Sicherheit, daß die auxochrome Kraft von Atomgruppen keine additive ist. Ebensogut wie aus Lumineszenzerscheinungen vermag man dies aus der magnetooptischen Anomalie abzulesen.

Das Anisol hat eine Anomalie von 1,46; diese Zahl mißt die auxochrome Kraft des Methoxyls in dieser Verbindung. Die

[1]) Diese Sammlung Bd. 11, S. 35, 89.

Anomalie des Hydrochinondimethyläthers beträgt 3,00 und weicht nur sehr wenig von $2 \times 1{,}46$ ab, so daß hier tatsächlich zwei Methoxyle doppelt so stark wie ein einziges wirken. Betrachten wir aber andere Phenoläther, so ist nicht das geringste mehr von einem derartigen additiven Verhalten zu bemerken. Der Resorcindimethyläther besitzt die Zahl 1,39, die trotz der Gegenwart eines zweiten Methoxyls etwas kleiner ist als die des Anisols. Selbst der Pyrogalloltrimethyläther, der sogar drei Methoxyle enthält und dessen Anomalie, falls die additive Berechnung erlaubt wäre, zu $3 \times 1{,}46$ oder 4,38 erwartet wird, ergibt nur den etwa halb so großen Wert von 2,27. Zahlreiche weitere Beispiele könnten angeführt werden, um die Unzulässigkeit einer additiven Berechnung der Anomalie darzutun.

Mit Hilfe eines einfachen Rechenverfahrens läßt sich die Wirksamkeit eines einzelnen Auxochroms in vielen Fällen, wenn auch vorläufig noch nicht genau, doch wenigstens in groben Umrissen ermitteln. Während von den drei D-Zuständen, die in einem Benzolring übereinandergelagert vorhanden sind, bei den Leuchtversuchen nur einer und zwar der erregbarste ansprechen wird, äußern sich bei der magnetischen Molekularrotation alle drei gleichzeitig. Verstehen wir jetzt unter dem Buchstaben D eine Zahl und zwar denjenigen Wert, den die magneto-optische Anomalie im idealen D-Zustand hat; nennen wir ferner die Beträge, mit welchen sich die drei D-Zustände vorfinden, x_1, x_2 und x_3, so gilt für die beobachtete Anomalie in erster Annäherung:

$$A = (x_1 + x_2 + x_3)D + yY.$$

Das Zusatzglied yY ist deswegen beizufügen, weil im allgemeinen außer dem D-Zustand noch andere Grenzzustände zugegen sein können. Wir wollen hier auf die Natur derselben nicht näher eingehen und fassen sie alle so zusammen, wie wenn sie sich als ein einziger verhielten, der für sich allein die Anomalie Y hervorriefe. y gibt dann den Betrag an, in welchem dieser gedachte Grenzzustand anzunehmen wäre. Diese Art der Berechnung wird umso zuverlässiger, je kleiner y ist, d. h. je mehr die D-Zustände vorherrschen.

Wie man sich leicht überzeugt, muß zwischen x_1, x_2, x_3 und y eine mathematische Beziehung festgelegt werden, die aber nach Belieben ausgewählt werden kann. Sie sei:

$$x_1 + x_2 + x_3 + y = 1.$$

Damit nimmt die Gleichung für A die Gestalt an:

$$A = (x_1 + x_2 + x_3)(D - Y) + Y.$$

Wie groß der Wert von D ist, kann noch nicht genau angegeben werden. Die höchste Anomalie, die an einkernigen Benzolderivaten beobachtet wurde, fand sich am Dimethyl-p-phenylendiamin und beträgt 10,97. Es dürfte sicher sein, daß Tetraalkyl-p-phenylendiamine noch etwas größere Zahlen liefern werden. Wir begnügen uns indessen für unsere angenäherte Rechnung vorerst mit dem abgerundeten Werte 11.

Die Grenze des Leuchtvermögens liegt ungefähr bei der Anomalie 1. Hier sind D-Zustände nur noch ganz schwach oder garnicht mehr vorhanden; wir wollen daher für diese Anomalie $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ und $y = 1$ setzen. Damit wird dann $Y = 1$ gefunden.

Setzen wir die so in Annäherung berechneten Werte für D und Y in Gleichung für A ein, so ergibt sich

$$A = 10 (x_1 + x_2 + x_3) + 1.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich in vielen Fällen die Werte der drei x berechnen. Am m-Phenylendiamin als Beispiel möge dies gezeigt werden. In dieser Verbindung sind die Zustände D_1 und D_3 zugegen und zwar beide, da die zwei vorhandenen Auxochrome einander gleichwertig sind, in gleichem Betrage. Daher ist:

$$x_3 = x_1 \quad \text{und} \quad x_2 = 0$$
$$A = 20\, x_1 + 1 \quad \text{oder}$$
$$x_1 = \frac{A-1}{20}.$$

Die Anomalie des m-Phenylendiamins ist 5,62; damit kommt

$$x_1 = 0{,}23.$$

Von den verschiedenen Grenzzuständen, die sich im m-Phenylendiamin vorfinden, sind also die beiden Zustände D_1 und D_3 mit je ungefähr 23 % beteiligt.

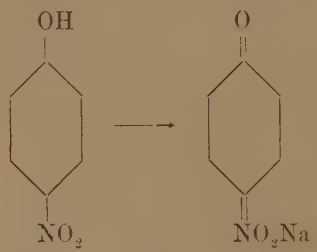
Nachstehende Tabelle enthält für einige Benzolderivate die auf diesem Wege ermittelten Zahlen:

	D_1	D_2	D_3
Diäthylanilin	0,78	—	—
Dimethylanilin	0,76	—	—
Methylanilin	0,53	—	—
p-Anisidin	0,38	—	—
Anilin	0,28	—	—
o-Phenylendiamin	0,26	0,26	—
m-Phenylendiamin	0,23	—	0,23
Hydrochinondimethyläther	0,20	—	—
Veratrol	0,11	0,11	—
Acetanilid	0,09	—	—
Resorcindimethyläther	0,02	—	0,02

In diesen Zahlen, welche natürlich nur eine grobe erste Annäherung darstellen, spiegeln sich die charakteristischen Wirkungen der Auxochrome sowohl in physikalischer wie in chemischer Hinsicht ziemlich getreu wider.

22. Das Zusammenwirken von Auxochromen und Chromophoren ist eine komplizierte Erscheinung, der dadurch ein erhöhtes Interesse innewohnt, daß sehr viele Chromophore von antiauxochromer Natur sind. Finden sich solche Antiauxochrome an einem Benzolring, so tritt Farbe auf.

Man hat versucht, das Auftreten der Farbe durch Umlagerungen zu erklären, in erster Linie an Verbindungen, die als Chromophor die antiauxochrome Nitrogruppe enthalten[1]). Das p-Nitrophenol ist farblos; seine Salze sind von gelber Farbe, die davon herrühre, daß während der Salzbildung die Konstitution eine chinoide würde.



Dies ist der Standpunkt der Umlagerungstheorie. So bestechend sie sein mag, so schwerwiegende Tatsachen lassen sich gegen sie ins Feld führen. Zunächst ist zu betonen, daß Farbvertiefungen auch bei m-Nitrophenolen auftreten. m-Chinoide sind aber bis jetzt auch nicht einmal andeutungsweise aufgefunden worden. Hält man sich überdies an die üblichen Chinonformeln, so haben wir nur bei o- und bei p-Chinonen Karbonyle (oder andere Chromophore) und Aethylenbindungen in solcher Verkettung miteinander, daß nach den Regeln der Farbenchemie Farbe zu erwarten wäre. Meta-Chinone müßten sich durch Farblosigkeit oder nur sehr geringe Farbe auszeichnen.

Die Umlagerungstheorie wird scheinbar bestätigt durch die von Hantzsch und Gorke gemachte Entdeckung[2]) der aci-Nitrophenolester, d. h. von Verbindungen, die als Ester des chinoid umgelagerten

[1]) Die bedeutendsten Untersuchungen hierüber stammen von Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1084 [1906].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1073 [1906].

Nitrophenols aufzufassen sind, und deren Konstitutionsformeln sich nach dem Schema

aufbauen. Diese Körper zeigen fast die gleiche Farbe wie die Alkalisalze der Nitrophenole [1]). Daraus könnte der Schluß gezogen werden, beide seien gleich konstituiert, und das Alkalisalz sei chinoid. Aber gerade die Tatsache derselben Farbe kann mit gleichem Recht auch gegen die Annahme der gleichen Konstitution aufgeführt werden. Es ist eine weit verbreitete Regel in der Farbenchemie, daß Salzbildung im Chromophor mit einer Farbaufhellung verknüpft ist.

Vergleicht man bei einer farbigen Verbindung, deren Chromophor sauren Charakter besitzt, Ester und Alkalisalz miteinander, so ist sehr häufig ersterer farbig und letzteres farblos. So ist der Aethylester der o-Aminozimtsäure

$$NH_2—C_6H_4—CH=CH—COOH$$

gelb und das Alkalisalz farblos. Ein weiteres Beispiel ist die gelbe Cinnamylidenmalonsäure

$$C_6H_5—CH=CH—CH=C<\begin{matrix}COOH\\COOH,\end{matrix}$$

bei welcher ebenfalls die Ester farbig und die Alkalisalze farblos sind.

Nach diesen Erfahrungen ist zu erwarten, daß die Farbe der chinoid konstituierten Nitrophenolsalze viel geringer ist als die der zugehörigen Ester. Da aber aci-Nitrophenolester und Nitrophenolsalz gleich farbig sind, so wird dieser Erwartung widersprochen, woraus zum mindesten hervorgeht, daß der Farbe der aci-Nitrophenolester ein entscheidendes Moment nicht beizumessen ist.

23. Die Auxochromtheorie stellt sich im Gegensatz zur Umlagerungstheorie auf den Standpunkt, daß im allgemeinen für das

[1]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1094 [1906]; z. B. zeigen aci-o-Nitrophenolester und o-Nitrophenolkalium in absolut alkoholischer Lösung fast gleiche Farbe und Farbintensität.

Zustandekommen die Farbe beim Zusammenwirken von Auxochromen und Chromophoren besondere Annahmen nicht zu machen sind. Sie geht dabei aus von in diesem Vortrag noch nicht berührten Tatsachen, welche die vielseitige Wirkung der Auxochrome in einem neuen Licht erscheinen lassen.

Benzol absorbiert ultraviolette Strahlen, ist also wohl für unsere Augen, nicht aber im strengen Sinne der Optik farblos. Werden Auxochrome eingeführt, so rückt das Absorptionsspektrum von kürzeren nach größeren Wellenlängen vor[1]). So zeigt das Benzol sieben Bänder, die zwischen 233 und 271 μμ gelegen sind, das Anilin dagegen hat ein Band bei 268—298, das bis 315 μμ nachweisbar ist. Hydrochinon absorbiert von 257—317 μμ. Auch andere auxochrome Einflüsse vergrößern die Wellenlänge des Absorptionsspektrums. Der Uebergang vom Benzol zum Naphtalin (vier Bänder) bedingt, daß die Absorption sich von 233—271 μμ nach 242—320 μμ verschiebt. Beim Fortschreiten zum Anthracen (4 Bänder) sinkt sie weiter noch nach 320—380 μμ.

Diese Beispiele, die sich noch beliebig vermehren ließen, lehren zur Genüge den großen Einfluß der Auxochrome auf das Absorptionsspektrum.

Das Benzol ist das einfachste aromatische Chromogen, dessen Absorptionsbänder jedoch zu weit draußen im Ultraviolett liegen, als daß die Auxochrome sie bis ins sichtbare Bereich hineinverschieben könnten. Bei anderen weniger einfachen Chromogenen befindet sich die Absorption viel näher beim sichtbaren Gebiet und erstreckt sich wie etwa beim Nitrobenzol sogar bis herein ins Violett bis 392 μμ[2]). Werden in solche Chromogene Auxochrome eingeführt, dann ist der verschiebende Einfluß der letzteren ausreichend, um die Absorption in den sichtbaren Bereich zu verrücken. Gerade beim Nitrobenzol genügen schon kleine Verschiebungen, so daß selbst schwächere Auxochrome im stande sind, sichtbare Farbe zu erzeugen. Man sieht, daß das Einwirken der Auxochrome auf die Farbe der Chromogene ein ganz normales ist, und daß keine Veranlassung zur Annahme von Umlagerungen von seiten der Optik vorliegt.

24. Die zwischen Farbe und chemischer Zusammensetzung be-

---

[1]) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, S. 459 ff. [1905]. — J. Pauer, Wied. Ann. **61**, 363 [1897]. — P. Krüss, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 257 [1905].

[2]) J. Pauer, Wied. Ann. **61**, 375 [1897]. Nitrobenzol zeigt keine Linien und Bänder, sondern nur kontinuierliche Absorption im Ultraviolett.

stehenden Beziehungen sind in den letzten Jahren mehrfachen Untersuchungen unterworfen worden. Die Diskussion des zu Tage geförderten Materials geschah bis jetzt stets im Rahmen der herkömmlichen Valenzlehre, und so ist wohl begreiflich, daß die Ergebnisse reich an Widersprüchen sind. Eine aussichtsvolle Förderung dieser Frage ermöglicht die Lehre von der Teilbarkeit der Valenzen, und hierzu bieten in erster Linie die Antiauxochrome, von denen einige mit stark chromophoren Eigenschaften begabt sind, ganz von selbst die Hand. Eine Theorie der Antiauxochrome zu geben, überschreitet das Ziel des Vortrags; doch sollen die Grundzüge, welche den Gegensatz zwischen Auxochromen und Antiauxochromen kennzeichnen, kurz angedeutet werden.

Nach der Theorie der Partialvalenzen beansprucht ein Chromophor wie z. B. die NO_2-Gruppe, viel Partialvalenz, wie das durch die Formel zum Ausdruck kommt:

Diese Formel wird überraschen, da die Verteilung der Partialvalenzen des Benzolrings dieselbe wie bei der Gegenwart eines Auxochroms ist. Daß dies jedoch nur anscheinend so ist und nur durch die Unzulänglichkeit unserer chemischen Symbole hervorgerufen wird, läßt sich leicht zeigen.

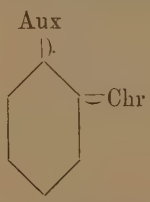
Die Striche, die in unseren chemischen Formeln die Absättigung der Valenzen andeuten, mögen eine Bedeutung haben, welche es auch sei, so viel steht sicher, sie verdecken eine gewisse Polarität. Schon an ganz einfachen Beispielen tritt dies mit aller Klarheit hervor. Schreiben wir den Chlorwasserstoff

H—Cl

so ist an dem Strich nichts davon zu erkennen, daß bei der elektrolytischen Dissoziation der Wasserstoff als positives, das Chlor als negatives Ion auftritt. Es ist die Aufgabe der Valenzlehre, die Symbole so zu vervollkommen, daß derartige Polaritäten schon durch die Formeln zum Ausdruck kommen. Hilft man diesem Uebelstand

ab, so bemerkt man, daß die Absättigung der Partialvalenzen bei Antiauxochromen polar zu der bei Auxochromen statthat. Die hieraus sich ergebenden Konsequenzen sind sehr zahlreich und unterliegen zur Zeit experimenteller Prüfung [1]).

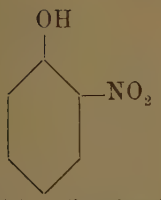
25. Wollen wir das Zusammenwirken von Auxochrom und Chromophor durch chemische Formeln zum Ausdruck bringen, so bedarf es wieder der Hilfe der Partialvalenzen. Vor kurzem konnte ich zeigen, daß mit Benzolringen verkettete Chromophore umso vertieftere Farbe aufweisen, je mehr Partialvalenz zu ihrer Verknüpfung mit dem Ring zur Verfügung steht [2]). Dieses Resultat haben wir zu kombinieren mit dem Ergebnis, daß auch die Auxochrome umso wirksamer sind, je größer der Betrag der sie mit dem Ring verkettenden Valenz ist. Benzolderivate, die zugleich aus Auxochromen und Chromophoren bestehen, verhalten sich demnach entsprechend dem Schema:



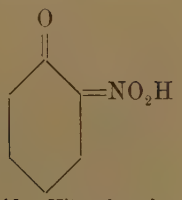
in welchem die Buchstaben Aux und Chr leichtverständliche Abkürzungen bedeuten.

Besonderes Interesse beanspruchen farbige Benzolderivate, die die Hydroxylgruppe als Auxochrom enthalten und zwar deswegen, weil die Aether dieser Verbindungen von hellerer Farbe sind als die freien Phenole. Diese Tatsache ist mit der Erfahrung, daß bei chromophorfreien Stoffen die Gruppe OCH_3 den Benzolring in höherem oder mindestens gleichem Maße als die Gruppe OH beeinflußt, anscheinend in vollem Widerspruch [3]). Die mangelnde Uebereinstimmung würde verschwinden, wenn man annimmt, daß das farbige Phenol zu einem gewissen Prozentsatze Mengen eines durch Umlagerung entstandenen chinoiden Körpers enthalte [4]). Nach dieser Auffassung wäre dann z. B. das gelbe o-Nitrophenol anzusehen als eine feste Lösung des chinoiden aci-Nitrophenols, das wahrscheinlich intensiv farbig ist, im eigentlichen Nitrophenol, das fast farblos wie etwa sein Methyläther sei.

[1]) Erste Mitteilungen hierüber: Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2341 [1907].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2341 [1907].
[3]) Siehe: Zweiter Abschnitt, 13. — Dritter Abschnitt, 7.
[4]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1086 [1906].



Eigentliches Nitrophenol



Chinoides Nitrophenol.

Die gleichen Einwände, die wir oben gegen eine chinoide Konstitution der Nitrophenolsalze erhoben, sind auch gegen diese Auffassung auszusprechen, welche daher im Rahmen unserer derzeitigen experimentellen Erfahrungen nicht aufrecht erhalten werden kann.

Es ist schon versucht worden, die Farbe der Nitrophenole auf das Vorhandensein von Ionen zurückzuführen [1]). Da, wie wir früher entwickelten, der Hydroxylsauerstoff, nachdem er infolge von elektrolytischer Dissoziation das mit ihm verbunden gewesene Wasserstoffion verloren hat, viel kräftigere auxochrome Wirkungen auf den Benzolring äußert, so müssen die Ionen farbiger Phenole viel intensiver farbig sein als die undissoziierte Verbindung. Wenn wir daher die gewöhnlichen Präparate von Nitrophenol als eine feste Lösung der Ionen in undissoziiertem Stoff auffaßten, so wäre eine plausible Erklärung geschaffen.

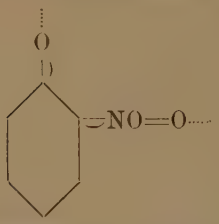
Diese Erklärung mag in manchen Fällen zutreffen, im allgemeinen reicht jedoch auch sie nicht aus, wie sich leicht etwa folgendermaßen beweisen läßt. Nitrohydrochinondimethyläther löst sich in Ligroin so gut wie farblos auf, Nitrohydrochinon dagegen mit gelber Farbe. Da in diesem Lösungsmittel eine nennenswerte Ionisation nicht auftritt, so ist es unmöglich, die tiefere Farbe der nicht verätherten Verbindung auf Ionen zurückzuführen. Dieselben Schlüsse sind aus anderen ähnlichen Beispielen zu ziehen.

Bessere und aussichtsreichere Wege als die eben beschrittenen eröffnen sich uns, wenn wir aufs neue der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz folgen. Die Ionen der Nitrophenole tragen sowohl am Hydroxylsauerstoff wie am Sauerstoff der Nitrogruppe freie Partialvalenzen [2]):

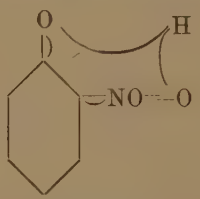
---

[1]) H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1963 [1906].

[2]) Die freien Partialvalenzen sind durch punktierte Linien dargestellt. Der Einfachheit halber ist nur an einem von den beiden Sauerstoffatomen der Nitrogruppe die freie Valenz angezeichnet.



Je nachdem beim Rückgang der Dissoziation das Wasserstoffion an das eine oder das andere Sauerstoffatom herantreten würde, entstände die benzoide oder die chinoide Form des Nitrophenols. Die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz läßt den goldenen Mittelweg offen: Das Wasserstoffion wird gleichzeitig von beiden Sauerstoffatomen gebunden. Die chemischen Formeln, die dieses Verhalten ausdrücken, bieten sich in folgender Gestalt dar:



Formeln der gleichen Art hat Giuseppe Oddo in seine Theorie der Mesohydrie entwickelt [1]). Der Begriff der Mesohydrie, dem die an sich schon äußerst wahrscheinliche Annahme der Teilbarkeit der Wasserstoffvalenz zu Grunde liegt, leistet sowohl auf organischem wie anorganischem Gebiete gute Dienste, verschafft zahlreiche Anregungen und ist zweifellos berufen, in der Theorie der Säuren noch eine große Rolle zu spielen. Die Formeln sind selbstverständlich nicht nur auf Nitrokörper zu beschränken, sondern auf alle anderen farbigen Phenole anzuwenden und sinnentsprechend zu übertragen.

Wir leiten aus ihnen leicht allgemeine Gesichtspunkte ab. Je größer der Betrag an Valenz ist, mit welchem das Wasserstoffatom von seiten des Nitrosauerstoffs mit Beschlag belegt wird, desto mehr Valenz steht zur Bindung des Hydroxylsauerstoffs an den Benzolring zur Verfügung; dieses letztere Sauerstoffatom erlangt hierdurch erhöhte auxochrome Wirksamkeit. Da gleichzeitig auch für die Nitrogruppe mehr Valenz zur Verkettung mit dem Benzolring disponibel wird, so gewinnt diese Gruppe Hand in Hand hiermit verstärkte chromophore

[1]) Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1811; **1907**, I, 622.

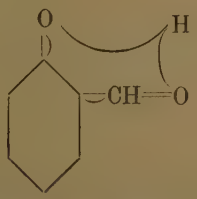
Wirkung. Auxochrom und Chromophor suchen also mit vereinten Kräften die Farbe zu vertiefen.

Wahrscheinlich können gleich dem Wasserstoff auch die Metalle in einer der Mesohydrie ähnlichen Bindungsweise in den undissoziierten Salzmolekülen festgehalten werden, wobei natürlich die Verteilung der Partialvalenzen von Fall zu Fall etwas anders ausfallen und die Farbe von Salz zu Salz sich verschieden einstellen wird. Die Alkyle verhalten sich nicht wie der Wasserstoff; sie sind nicht abdissoziierbar und besitzen sehr viel geringere Bewegungsfreiheit; Anzeichen, die dafür sprechen, daß sie nicht oder nur sehr wenig befähigt sind, eine der Mesohydrie analoge Erscheinung zu zeigen. Eine gegenseitige Verstärkung von Auxochrom und Chromophor, wie wir sie soeben bei den Phenolen kennen lernten, kann also bei ihnen nicht eintreten.

26. Wie besonders betont sei, weist auch die magneto-optische Anomalie ganz unverkennbar auf eine gegenseitige Beeinflussung von Auxochrom und Chromophor hin. Es sei ein Beispiel angeführt. Der Salizylaldehyd ist anomaler als sein Methyläther[1]):

	A
Salizylaldehyd[2]	1,03
Methylsalizylaldehyd[2])	0,91

d. h. bei diesen beiden Substanzen ist im Gegensatz zu den chromophorfreien Stoffen das Methoxyl von geringerer Wirkung auf den Zustand des Benzolrings als das Hydroxyl[3]). Auf Grund dieser Tatsache ist dem Salizylaldehyd nachstehende mesohydrische Formel zuzuschreiben:



Die Gegner der Mesohydrie und Freunde der Umlagerungstheorie müßten annehmen, daß der Salizylaldehyd schon sehr beträchtliche

[1]) Die Aldehydgruppe besitzt chromophore Eigenschaften.
[2]) W. H. Perkin, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 628 [1896].
[3]) Siehe dritter Abschnitt, 7.

Mengen der tautomeren Form $O:C_6H_4:CH(OH)$ enthalte. Da sie diese Form aber für farbig halten[1]), so müßte der Salizylaldehyd sichtbar gefärbt sein, was bekanntlich nicht der Fall ist. Die Umlagerungstheorie stellt sich also in Widerspruch zu den Tatsachen. Die Mesohydrie dagegen, welche eine zwischen der benzoiden und der chinoiden gelegene Formel in Rechnung zieht, bleibt von diesem Vorwurf frei. Die magneto-optischen Messungen eröffnen die Möglichkeit, zahlenmäßig zu ermitteln, wie viel von der Wasserstoffvalenz einerseits vom Auxochrom, andrerseits vom Chromophor gebunden wird.

Der wesentliche Grundzug aller dieser mesohydrischen Formeln gipfelt in der Vorstellung, daß bei gleichzeitiger Gegenwart eines Chromophors die Auxochrome eine doppelte Wirkung ausüben. Die eine nimmt ihren Lauf innerhalb des Benzolrings und ist dieselbe wie bei chromophorfreien Verbindungen; die andere erstreckt sich außerhalb des Rings und hat zur Erforschung die Kenntnis der charakteristischen Eigenschaften der Chromophore notwendig. Innen- und Außenwirkung hängen voneinander ab und erschweren dadurch das Auftreten von einfachen Gesetzmäßigkeiten.

Gleich der Hydroxylgruppe üben selbstverständlich auch die anderen Auxochrome außer der gewöhnlichen Innenwirkung auf den Benzolring noch eine Außenwirkung auf den Chromophor aus[2]). Insbesondere die Fluoreszenzerscheinungen sprechen mit aller Entschiedenheit für eine solche Beeinflussung. Die Festlegung der mannigfaltigen Beziehungen bedarf noch sehr vieler Arbeit; stellen doch die hier vorgetragenen Anschauungen nur die allerersten Anfangsgründe einer systematischen Anwendung der Partialvalenzen auf dem so umfangreichen Gebiete der Farbenchemie dar.

IV. Auxochrome in aliphatischer Bindung.

27. Zum Schlusse möge noch die Frage diskutiert werden, ob die Auxochrome auch in anderen als gerade der aromatischen Reihe ihre charakteristischen Wirkungen äußerten. Die Frage muß ent-

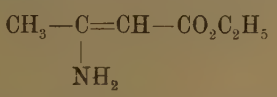
[1]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3087 [1907].

[2]) Eine solche Außenwirkung ist wahrscheinlich beim α-Naphtylamin und seinen Alkylderivaten tätig. Schon W. H. Perkin bringt die merkwürdige Tatsache, daß bei diesen Stoffen die Alkylierung an Stelle einer Erhöhung eine Erniedrigung der magneto-optischen Anomalie bewirkt, mit einem außerhalb des Naphtalinskeletts verlaufenden Einfluß der Aminogruppe auf das in 8-Stellung befindliche Kohlenstoffatom in Zusammenhang. Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 640 [1896].

schieden bejaht werden. Bei den aromatischen Verbindungen springt der Einfluß der Auxochrome besonders stark in die Augen, man kennt mehr Substanzen wie in der aliphatischen Reihe, die man zu Rate ziehen kann, und so liegt es nahe, daß man die ersten Untersuchungen vorzugsweise mit Benzolderivaten durchgeführt hat. Dazu kommt noch eines. Einen guten Leitfaden bildeten die Lumineszenzerscheinungen, und diese dürften im allgemeinen bei aliphatischen Stoffen in Wegfall kommen, da ja hieran nur die im Ringsystem vorhandenen parallelen Doppelbindungen schuld sind. Die Begünstigung der Lumineszenzerscheinungen ist bei aromatischen Verbindungen wahrscheinlich nur eine zufällige Nebenwirkung der Auxochrome, welche die eigentümlichen Verhältnisse des Benzolrings mit sich bringen.

Eine umfassende Uebersicht über die Wirkungen von Auxochromen, die nicht an Benzolringe gekettet sind, ist bis jetzt noch nicht gegeben worden. Immerhin sind vereinzelte Fälle bekannt, an welchen wesentliche Eigentümlichkeiten der Auxochrome sich deutlich bemerkbar machen.

Es sei der β-Aminocrotonsäureester genannt,



der sich durch anomal hohe Molekularrefraktion und -dispersion auszeichnet[1]). Die erstere ist um 2,43, die letztere um 1,19 größer als die berechnete. In dieser Verbindung ist die Aminogruppe als Auxochrom anzusehen; eine Auffassung, die durch den von Baly und Desch erbrachten Nachweis[2]), daß die Verbindung im Ultraviolett einen Absorptionsstreifen besitzt, bestätigt wird. Die gleiche Absorption findet sich in den Salzen des β-Oxycrotonsäureesters, wodurch auch hier die Gruppe ONa in Parallele zu NH_2 gesetzt wird[3]).

---

[1]) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 501 [1895].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 485 [1906]. Daselbst noch weitere Beispiele, an welchen sich verschiedene Eigenschaften der Auxochrome deutlich zeigen. Die von diesen Autoren herangezogene Keton-Enoltautomerie dürfte wohl nicht ganz zutreffen, da die Absorptionsstreifen bestehen bleiben, auch wenn die Tautomerie infolge von Festlegen beweglicher Wasserstoffatome verhindert wird.

[3]) Auch die von Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1523 [1907] beschriebenen farbigen Salze aus Nitroketonen dürften möglicherweise hier zu nennen sein.

Ein Beispiel aus einer ganz anderen Körperklasse bietet das Dimethylbisdiketohydrinden [1])

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(CH_3)—C(CH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

das selbst farblos ist, aber beim Ersatz der Methylgruppen durch Hydroxyle Farbe gewinnt. Das Dioxybisdiketohydrinden

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(OH)—C(OH)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

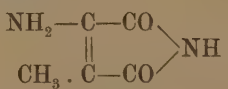
und ebenso seine Lösungen in Alkalien sind gelb.

Mit was für Resten oder Atomgruppierungen die Amino- und Hydroxylgruppen zur Hervorbringung auxochromer Wirkungen verkettet sein müssen, läßt sich vorerst mit Bestimmtheit nicht angeben.

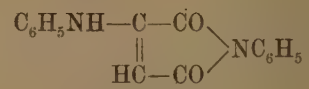
Die Aethylenbindung C=C scheint unter gewissen Bedingungen ein solcher Rest zu sein; aber auch andere Kohlenstoffskelette scheinen brauchbar, wie ja das Beispiel des Dioxybisdiketohydrinden beweist.

28. Die Aethylenbindung genießt anscheinend eine gewisse Vorzugsstellung, wenigstens begegnet man ihr unter dem im großen ganzen doch nur dürftigen Material am häufigsten. Einigen Beispielen, bei welchen sie zugleich Glied eines Ringes ist, möge noch Raum gegönnt sein.

Methylmaleïnsäureimid ist farblos; Aminomethylmaleïnsäureimid dagegen bildet gelbe Kristalle [2]). Analoges finden wir beim Anil der Maleïnsäure, das durch die Einführung der Gruppe $NH(C_6H_5)$, also durch den Uebergang in Anilidomaleïnsäureanil [3]) ebenfalls gelbe Farbe gewinnt.



Aminomethylmaleïnsäureimid



Anilidomaleïnsäureanil.

Auch an anderen Derivaten des Maleïnsäureimids tritt die Fähigkeit der Aethylengruppe, sich den auxochromen Einflüssen einer direkt mit ihr verbundenen Aminogruppe zu fügen, klar hervor. Es sei nur noch das Chloraminomaleïnsäureimid [4]) genannt, das sich durch eine

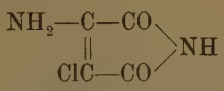
[1]) Gabriel u. Leupold, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1159 [1898].

[2]) W. Wislicenus u. Kiesewetter, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 195 [1898].

[3]) Reißert, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 626 [1886]. — Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1377 [1886]. — W. Wislicenus u. Spiro, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3350 [1889].

[4]) Ciamician u. Silber, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2491 [1889].

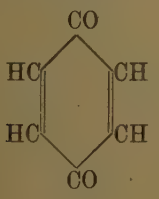
goldgelbe Farbe kennzeichnet, während die entsprechende, NH_2-freie Verbindung farblos ist.



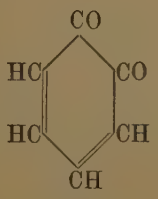
Chloraminomaleïnsäureimid.

Ein wichtiges Moment für das Zustandekommen der Farbe bei den auxochromhaltigen Derivaten des Maleïnsäureimids ist wohl in dem Umstand zu suchen, daß die Aethylengruppe unmittelbar mit zwei Karbonylen verkettet ist. Das hierdurch zuwege gebrachte Skelett —CO—CH=CH—CO— ist auch in den Chinonen zugegen, und zwar ebenfalls in zyklischer Verknüpfung. Es überrascht daher nicht, daß auch bei dieser Klasse von Stoffen die Auxochrome ihre normalen Funktionen ausüben und daß die Aminoderivate der Chinone sehr viel vertieftere Farbe besitzen als die Chinone selbst. Außer den Anilinochinonen bietet etwa das Tetramethyldiaminochinon $[(CH_3)_2N]_2C_6H_2O_2$ ein Beispiel. Die Substanz bildet dunkelrote Tafeln [1]), obgleich das ihm zu Grunde liegende, gewöhnliche Chinon nur gelb ist.

29. Die Aethylengruppe gehört, wie ich kürzlich zeigen konnte [2]), zu den unselbständigen Chromophoren, d. h. für sich allein und wenn nur einmal vorhanden, ruft sie noch keine Farbe hervor, sondern erst, wenn sie mit gewissen anderen Gruppen, die ebenfalls als unselbständige Chromophore zu betrachten sind, beispielsweise mit Karbonylen unmittelbar verkettet ist. So sind z. B. in den Chinonen, die sich bekanntlich alle durch mehr oder weniger kräftige Farbe auszeichnen, im einfachsten Falle zwei Aethylengruppen mit zwei Karbonylen in direktester Form vereinigt.



p-Chinon

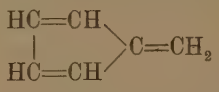


o-Chinon.

[1]) Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 467 [1885]. — Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 905 [1890].

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2341 [1907]. — Vergl. dazu: H. Kauffmann, Diese Sammlung, Bd. 9. Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution.

Die Entstehung von Farbe bei unmittelbarer Verkuppelung mehrerer unselbständiger Chromophore ist auch bemerkbar, wenn die Chromophore von gleicher Natur sind. Es sei auf die gelben bis roten Fulvene hingewiesen, auf Kohlenwasserstoffe, die drei Aethylenbindungen in dichter Verkettung, sonst aber keinen Chromophor enthalten [1]).



Fulven.

Weitere Belege hierfür bieten Ketone, wie das gelbe Diacetyl $CH_3—CO—CO—CH_3$ und das orangerote Triketopentan [2]) $CH_3—CO—CO—CO—CH_3$, die ihre Farbe der direkten Vereinigung mehrerer Karbonyle verdanken. Daß die Karbonylgruppe ein unselbständiger Chromophor ist, ergibt sich unzweifelhaft aus der Tatsache, daß sie, wenn im Molekül nur einmal vorhanden, wie etwa im Aceton $CH_3—CO—CH_3$, noch keine Farbe bewirkt.

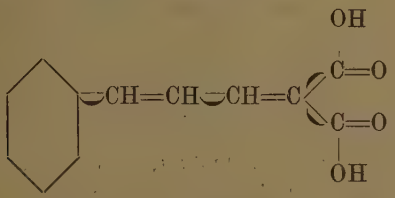
Wesentlich anders wie die unselbständigen verhalten sich die selbständigen Chromophore. Diese bedingen schon für sich allein und ohne Verkettung mit anderen Chromophoren das Auftreten von Farbe; die Azogruppe kann als Beispiel angeführt werden. Teils auf theoretischem, teils auf experimentellem Wege läßt sich ableiten, daß der Einfluß, welchen ein Auxochrom auf die Farbe bei unmittelbarer Verknüpfung mit einem Chromophor ausübt, in vielen Fällen von der Selbständigkeit des Chromophors abhängig ist. Die diesbezüglichen Ueberlegungen und Tatsachen seien in kurzen Zügen geschildert.

30. Cinnamylidenmalonsäure ist ein intensiv gelber Körper, der auch gefärbte Lösungen liefert. Die Alkalisalze der Säure sind der Farbe beraubt; die wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind völlig farblos. Dieser experimentelle Befund ist eine weitere Stütze des an anderem Orte entwickelten und in diesem Vortrag schon einmal berührten [3]) Satzes, daß ein unselbständiger Chromophor umso vertieftere Farbe hervorruft, mit je mehr Partialvalenz er an einen Benzolring gebunden ist.

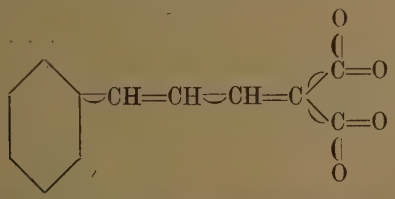
In der Cinnamylidenmalonsäure sind zwei Aethylenbindungen und zwei Karbonyle zugegen, die zusammen mit dem Benzolring die

[1]) Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 666 [1900].
[2]) Sachs u. Barschall, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3047 [1901].
[3]) Vierter Abschnitt, 25. — Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2341 [1907].

Farbe erzeugen. Die mit Hilfe von Partialvalenzen ausgedrückte Formel der Säure hat folgende Gestalt:



Das Alkalisalz ist in den Lösungen in Ionen zerfallen. Durch die Ionisation wird in den Hydroxylgruppen der Wasserstoff entfernt und eine Sauerstoffvalenz frei, welche nun Partialvalenz des in den angegliederten Karbonylen befindlichen Kohlenstoff abzusättigen vermag. Diese Verschiebung in der Verteilung der Partialvalenzen überträgt sich durch die ganze Kette hindurch. Da die Karbonyle jetzt für das benachbarte Kohlenstoffatom weniger freie Valenz zur Verfügung haben, so geschieht auch in der ganzen Kette die Absättigung der freien Valenzen der anderen Kohlenstoffatome mit geringeren Beträgen. Nachstehende Formel, in welcher die verminderte Absättigung durch dünner gezeichnete Bogen veranschaulicht ist, bringt die eingetretene Verschiebung zum Ausdruck.



Der springende Punkt dieses Ergebnisses liegt klar vor Augen: Die Kohlenstoffkette und der Benzolring sind mit weniger Partialvalenz als vorher aneinander geknüpft. Auf Grund des zitierten Satzes ist demnach für das Ion der Säure eine Aufhellung der Farbe zu erwarten. Die Aufhellung geht in unserem Falle sogar bis zur Farblosigkeit.

Wir können die Säure auffassen als eine direkte Vereinigung von Auxochromen und Chromophor. Als Auxochrome sind die beiden Hydroxyle und als Chromophor der Rest des Moleküls anzusehen. Dieser Rest

$$C_6H_5-CH:CH-CH:C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$$

der sich nur aus einem Benzolkern und vier Chromophoren aufbaut, bildet als Ganzes genommen, einen neuen und zwar selbständigen Chromophor, wie sich schon daraus ergibt, daß er zur Erzeugung von Farbe nicht mehr auf eine Verkettung mit anderen unselbständigen Chromophoren angewiesen ist. Kann er doch vereinigt mit den nicht chromophoren Hydroxylgruppen[1]) intensive Farbe hervorrufen.

Nach den allgemeinen Regeln ist die Hydroxylgruppe ein Auxochrom, welches infolge von Salzbildung seine Wirksamkeit sehr verstärkt. In den Salzen der Cinnamylidenmalonsäure ist also mit dem komplexen selbständigen Chromophor ein viel kräftigeres Auxochrom verbunden als in der freien Säure. Nun verlangen aber Theorie und Experiment, beide in völliger Uebereinstimmung miteinander, daß die Farbe des Salzes heller ist als die der Säure. Wir schließen daher: Bei direkter Verkettung von Auxochrom und selbständigem Chromophor, kann eine totale Umkehrung der farbverstärkenden Wirkung eintreten[2]). Die weitere Verfolgung des dargelegten Gedankengangs führt schließlich zu dem Ausspruch: Je stärker ein Auxochrom im normalen, d. h. in aromatischer Bindung ist, destomehr kann es bei Verknüpfung mit einem selbständigen Chromophor die Farbe hindern.

Außer der Cinnamylidenmalonsäure gibt es noch viele andere Stoffe[3]), an denen sich die gleichen Ueberlegungen anstellen lassen, so daß also das erhaltene Resultat keineswegs ein zufälliges ist und Anspruch auf allgemeinere Gültigkeit hat. Die merkwürdige Tatsache, daß die Auxochrome auch einen umgekehrten Einfluß ausüben können, sei als Inversion der Auxochrome bezeichnet. Sie beweist aufs neue, wie wenig das Wort „Auxochrom" den Kern der Sache trifft, und wird über kurz oder lang die Schaffung einer anderen Benennung erforderlich machen.

31. Andere komplexe selbständige Chromophore, selbst solche von viel weniger komplizierter Zusammensetzung verhalten sich gegen Auxochrome in ganz ähnlicher Weise, z. B. die Gruppe —CO—CO—. Jedes Karbonyl für sich allein ist ein unselbständiger Chromophor;

---

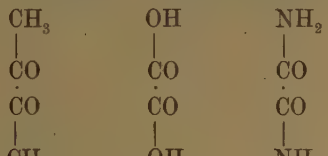
[1]) Mit OC_2H_5 vereinigt, entsteht ein gelblicher Stoff. — Verkettet mit CH_3 entsteht Cinnamylidenaceton, das ebenfalls gelb ist. Ruhemann, Journ. chem. Soc. **85**, 1458 [1904].

[2]) H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution. Diese Sammlung Bd. 9, S. 303.

[3]) Ein farbloses Salz liefert z. B. auch die α-Desylen-γ-methylphenylitaconsäure. Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 96 [1897].

beide direkt miteinander verkettet bilden dagegen zusammen einen Komplex, der mit den Eigenschaften eines selbständigen Chromophors ausgestattet ist. Dies ergibt sich unzweifelhaft und in aller Deutlichkeit aus der gelben Farbe des Diacetyls, in welcher Substanz der Komplex —CO—CO— nicht mit Chromophoren, sondern nur mit Methylgruppen verknüpft ist.

Verbinden wir den Komplex mit Auxochromen, so erscheint sofort die Inversion. Oxalsäure und deren Ester, also Stoffe mit den auxochromen Gruppen OH oder OCH_3, sind farblos. Auch Substanzen wie Oxamid und seine Derivate und wie die Salze der Oxalsäure sind nicht im Besitze von Farbe; die sonst so kräftigen Auxochrome NH_2, $N(CH_3)_2$, ONa u. s. w. vereiteln demnach jede Spur von Farbe.



Diacetyl Oxalsäure Oxamid.

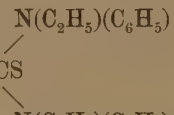
Das Eintreten der Inversion läßt sich zwar in diesem Falle auf Grund theoretischer Ueberlegungen nicht schon zum voraus ableiten; immerhin ist mehr als wahrscheinlich, daß ähnliche Ursachen wie bei der Cinnamylidenmalonsäure die Hand im Spiele haben. Es steht zu erwarten, daß das Studium der Inversion diejenigen Momente klar legen wird, welche bei der Verteilung der Partialvalenzen bestimmend für das Zustandekommen der Farbe sind [1]).

32. Die Inversion tritt insbesondere an nicht komplexen, einheitlichen, selbständigen Chromophoren in aller Schärfe hervor. Ein solches Chromophor ist die Nitrosogruppe NO. Während sie bei der Vereinigung mit Alkylen blaue Stoffe liefert, erzeugt sie bei der Verknüpfung mit Auxochromen, etwa mit OK oder OCH_3, farblose.

Ein sehr schönes Beispiel von Inversion bietet uns die Gruppe CS. Da das Verhalten dieser Gruppe für die Chemie der schwefelhaltigen Farbstoffe nicht ohne Interesse ist, so sei kurz hierauf eingegangen. Mit starken Auxochromen, etwa mit alkylierten oder arylierten Amino-

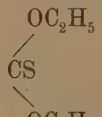
[1]) Es sind Anzeichen vorhanden, die auf Oszillationen der Valenz- oder Kraftlinien hindeuten. Stewart u. Baly (Journ. chem. Soc. 89, 502 [1906]), die für diese Oszillation die Bezeichnung Isorropesis schufen, kommen zur gleichen Anschauung, doch scheint mir die mit Hilfe von Tautomerieerscheinungen gegebene Beweisführung nicht ganz stichhaltig.

gruppen vereinigt, ruft sie keine Farbe hervor, denn die Thioharnstoffe sind farblos, z. B.:

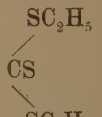


Diäthyldiphenylthioharnstoff [1]).

Selbst die schwach auxochrome Gruppe OC_2H_5 bedingt noch keine Farbe; erst der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel setzt die auxochrome Kraft so weit herab, daß Farbe ermöglicht wird. Der Trithiokohlensäureäthylester, der das geschwefelte Auxochrom SC_2H_5 zweimal enthält, ist als gelbes Oel beschrieben [2]).

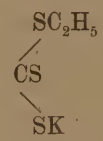


Thionkohlensäureester
farblos



Trithiokohlensäureester
gelb.

Eine besonders auffallende Form nimmt die Inversion beim Monoäthylester der Trithiokohlensäure an. Das Kaliumsalz dieser Verbindung ist farblos [3]),



eine Tatsache, die beweist, daß die Gruppe SK die Farbe hemmt, während die Gruppe SC_2H_5, die sich an Stelle von SK im Diäthylester vorfindet, sie begünstigt. Da SK unzweifelhaft kräftigere auxochrome Eigenschaften als SC_2H_5 besitzt, so ist das Bestehen der Inversion unverkennbar.

Kombinieren wir unseren Chromophor mit Kohlenwasserstoffresten, denen keine oder nur geringe auxochrome Kraft innewohnt, etwa mit Methyl oder Phenyl, so gelangen wir zu intensiv

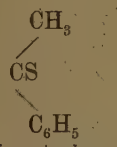
---

[1]) Billeter, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1631 [1887]. — Um den Einfluß der Tautomerie auszuschließen, ist als Beispiel dieser vierfach substituierte Thioharnstoff gewählt worden.

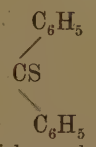
[2]) Klason, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2385 [1891].

[3]) Chancel, Jahresber. **1851**, 513.

farbigen Verbindungen. Thioacetophenon[1]) und Thiobenzophenon[2]) sind blau.

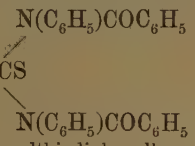


Thioacetophenon



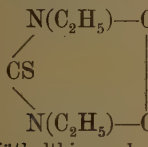
Thiobenzophenon.

Sehr überzeugend zeigt sich die Inversion bei Acylderivaten. Die normalen Funktionen der Auxochrome werden durch die Acylierung geschwächt; gerade dieser Umstand begünstigt jedoch die Farbe der Thiokarbonylverbindungen. So liefert z. B. der farblose Thiodiphenylharnstoff ein gelbes Dibenzoylderivat[3]):

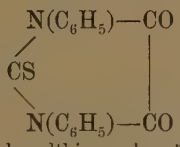


Dibenzoylthiodiphenylharnstoff.

Als weitere Belege seien die Thioparabansäuren aufgezählt, bei denen die Acylierung mit Hilfe des Oxalsäurerestes geschieht. Diäthylthioparabansäure bildet gelbe Prismen, Diphenylthioparabansäure bronzefarbene Nadeln[4]).



Diäthylthioparabansäure



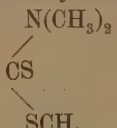
Diphenylthioparabansäure.

In diesen Stoffen bewirkt lediglich die Gruppe CS und nicht der Oxalsäurerest CO . CO die Farbe, denn die aus ihnen durch Entschwefelung entstehenden Parabansäuren, welche also nur CS gegen CO eingetauscht haben, sind farblos[4]).

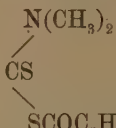
Die Acylierung von OH- und SH-Gruppen, die mit dem Chromophor CS verbunden sind, führt zu Anhydriden, zu Substanzen, an welchen die Inversion wieder mit aller Schärfe beobachtet werden

[1]) Baumann u. Fromm, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 895 [1895].
[2]) Gattermann u. Schulze, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2944 [1896].
[3]) Deninger, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1322]1895].
[4]) Andreasch, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 138 [1898].

kann. Das Trimethyldithiourethan ist ein weißer Körper[1]); wird jedoch in ihm das Methyl der Gruppe SCH_3 durch Benzoyl ersetzt, so bekommt man einen Stoff, der als ein gemischtes Säureanhydrid (aus Dimethyldithiocarbaminsäure und Benzoësäure) anzusehen ist. Dieses Dimethylbenzoyldithiourethan ist ein Oel von gelber Farbe[2]).

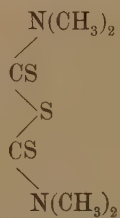


Trimethyldithiourethan



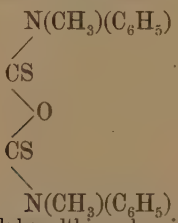
Dimethylbenzoyldithiourethan.

Wird die Dithiocarbaminsäure durch sich selbst der Acylierung unterworfen, so hat man es mit den als Thiuramsulfiden bezeichneten Anhydriden zu tun. Die substituierten Thiuramsulfide zeichnen sich im Gegensatz zu den farblosen Dithiourethan durch lebhafte Gelbfärbung aus, geben also in höchst frappanter Weise die Inversion der Auxochrome zu erkennen.

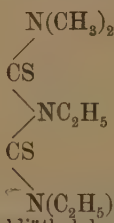


Tetramethylthiuramdisulfid[3]), gelb.

Aehnlichen Acylierungen begegnen wir bei Thiocarbaminoxyden und Dithiobiureten und sind daher keineswegs überrascht, wenn diese Stoffe Farbe aufweisen.



Methylphenylthiocarbaminoxyd[4]). schwefelgelbe Kristalle



Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret[5]), lebhaft gelb gefärbte Nadeln.

[1]) Délepine, Compt. rend. **134**, 1221 [1902]. — J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3379 [1902].

[2]) J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3525 [1903].

[3]) J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 817 [1902].

[4]) Billeter, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1631 [1887].

[5]) Billeter, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1687 [1893].

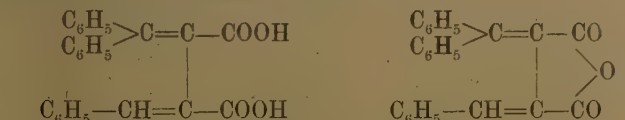
Bei der ersten Substanz wird ein Hydroxyl durch die Säure $(CH_3)(C_6H_5)NCSOH$, bei der zweiten eine $NH(C_2H_5)$-Gruppe durch die Säure $(CH_3)_2NCSOH$ acyliert. Alle diese Stoffe, deren Farbe bis jetzt höchst rätselhaft erschien [1]), gehören mit zu den schönsten Beweisen, die wir für den Satz von der Inversion der Auxochrome haben.

33. Die Erkenntnis von der Inversionswirkung der Auxochrome schafft noch in vielen anderen Körperklassen von ganz allein Verständlichkeit. Als weitere Belege seien noch die von Stobbe entdeckten und studierten Fulgensäuren und Fulgide ausgewählt. Die Fulgensäuren sind zweibasische Karbonsäuren, die leicht Anhydride, die Fulgide liefern. Da die Anhydridbildung als eine Acylierung zu deuten ist, die sich eben in diesem Falle vollständig innerhalb ein und desselben Moleküls abspielt, da die Anhydridbildung also einen Vorgang darstellt, bei dem die in den Karboxylgruppen vorhandenen Hydroxyle ihrer auxochromen Kraft beraubt werden, so ist zu erwarten, daß die Fulgide von vertiefterer Farbe sind als die Fulgensäuren. Diese Ueberlegung wird durch die schönen Untersuchungen Stobbes in der Tat bestätigt.

Die $\alpha\delta$-Diphenylfulgensäure ist weiß. Bei der Umwandlung in das Anhydrid bildet sich das zitronengelbe $\alpha\delta$-Diphenylfulgid [2]).

$\alpha\delta$-Diphenylfulgensäure — $\alpha\delta$-Diphenylfulgid.

Häufig sind die Fulgensäuren selbst schon farbig; sie bieten dann Gelegenheit, die Inversion der Auxochrome noch in weiteren Punkten festzustellen. Die $\alpha\delta\delta$-Triphenylfulgensäure kristallisiert in schwefelgelben Prismen [3]). Zunächst zeigt sich, daß ihr Anhydrid in normaler Weise durch vertieftere Farbe gekennzeichnet ist, denn das $\alpha\delta\delta$-Triphenylfulgid besitzt orangerote Farbe [4]).



$\alpha\delta\delta$-Triphenylfulgensäure — $\alpha\delta\delta$-Triphenylfulgid.

[1]) J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3520 [1903].

[2]) Stobbe u. Phokion Naoúm, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2244 [1903]. — Stobbe, Ann. d. Chem. **349**, 367 [1906].

[3]) Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2657 [1903].

[4]) Stobbe, Ann. d. Chem. **349**, 368 [1906].

Des ferneren aber tritt deutlich der Einfluß der Salzbildung hervor. Das Natriumsalz der Säure ist weiß. Die wäßrige Lösung ist farblos. Das schwach auxochrome Hydroxyl begünstigt die Farbe, während die stark auxochrome Gruppe ONa sie hemmt. Der farbwidrige Einfluß der Salzbildung findet die gleiche Erklärung wie bei der Cinnamylidenmalonsäure und hängt ebenfalls mit der Verschiebung der Partialvalenzen zusammen.

Das Verhalten der Farbe aller derartigen Verbindungen ist ohne Berücksichtigung der Inversion der Auxochrome völlig unverständlich. Diese Verbindungen, im Verein mit denjenigen, bei welchen die Auxochrome ihre normale farbverstärkende Wirkung entfalten, sind ohne Zweifel berufen, uns tiefere Einblicke in den Ursprung der Farbe zu gewähren und uns mit den Gesetzen bekannt zu machen, die die Teilbarkeit und die Verteilung der Valenzen beherrschen.

Zusammenfassung.

Die Auxochrome sind Atomgruppen, die bei direkter Verkettung mit dem Benzolring eines aromatischen Chromogens die Farbe verstärken. Die spezifischen Wirkungen der Auxochrome offenbaren sich auch schon in farblosen Verbindungen und zwar durch die Erhöhung des Lumineszenzvermögens und hohe Anomalien der Molekularrefraktion und der magnetischen Molekularrotation.

Die wahren Gesetze der Auxochrome sind an Verbindungen abzuleiten, die nur aus Auxochromen und Benzolringen bestehen, die also farblos sind. Erst dann kann man zu chromophorhaltigen, d. h. farbigen Verbindungen übergehen und verfolgen, wie durch Zusammenwirken von Auxochrom und Chromophor die Farbe entsteht. Die bis jetzt bekannten Gesetze der Auxochrome sind:

1. Die Aminogruppe ist ein sehr kräftiges Auxochrom.

2. Die Ursache des auxochromen Verhaltens der Aminogruppe ist in erster Linie im Stickstoffatom zu suchen.

3. Die Wirksamkeit des Stickstoffatoms hängt ab von der Natur derjenigen Atome oder Gruppen, die, abgesehen von dem Benzolring, mit ihm verbunden sind.

4. Zyklische Verkettung des Stickstoffs hindert ihn nicht an Ausübung seiner auxochromen Funktion.

5. Alkylierung und Acylierung haben verschiedenen Einfluß; erstere verstärkt, letztere schwächt die auxochromen Eigenschaften.

6. Der Stickstoff kann seiner Aufgabe als Auxochrom nur dann gerecht werden, wenn er sich im dreiwertigen Zustand befindet, und wenn

die drei mit ihm verknüpften Atome oder Gruppen je nur durch eine einzige Valenz (im Sinne der herkömmlichen Valenzlehre) gebunden sind.

7. Im fünfwertigen Zustand ist der Stickstoff seiner auxochromen Fähigkeiten beraubt; bei normaler Salzbildung und bei normaler Addition von Halogenalkylen kommt ihm seine auxochrome Kraft abhanden.

8. Die Hydroxylgruppe ist ein schwaches Auxochrom. Kräftigere Wirkungen werden erst beim Vorhandensein zweier oder mehrerer erzielt.

9. Der Sitz der auxochromen Eigenschaften ist im Sauerstoff zu suchen.

10. Alkylierung und Acylierung haben verschiedenen Einfluß, Alkylierung erhöht, aber nur in geringem Maße, Acylierung schwächt.

11. Die normale Salzbildung des Hydroxyls verstärkt die auxochromen Eigenschaften des Sauerstoffs.

12. Die Anellierung von Benzolringen ist von auxochromer Wirksamkeit.

13. Dichtere Verkettung von Kohlenstoffatomen vermag kräftige auxochrome Wirkung zu äußern.

14. Die Aethylenbindung C=C verhält sich wie ein Auxochrom.

15. In der Gruppe SH vermag der Schwefel auxochrome Funktionen auszuüben.

16. Auxochrome und Chromophore sind keine absoluten Gegensätze.

17. Durch den Eintritt von Auxochromen büßt der Benzolring an Widerstandskraft gegen chemische Einflüsse ein. Er zeichnet sich dann durch große Oxydierbarkeit und leichte Substituierbarkeit aus.

18. Gewisse Gruppen verhalten sich den Auxochromen direkt entgegengesetzt; sie hemmen das Leuchtvermögen, ergeben negative magnetische Anomalien und erschweren die Substitution. Es sind dies die Antiauxochrome, z. B. die Nitrogruppe.

19. Die Auxochrome lenken einen eintretenden Substituenten in Para- oder Ortho-Stellung; die Antiauxochrome dirigieren ihn nach Meta.

20. Der Einfluß der Auxochrome auf den Benzolring kann bis jetzt nur mit Hilfe von Partialvalenzen verständlich gemacht werden. Der Benzolring befindet sich in von Substanz zu Substanz wechselnden Zuständen.

21. Aus der ungeheuren Zahl von Zuständen heben sich einige scharf umrissen hervor: die Grenzzustände. Ihnen allein entsprechen

Konstitutionsformeln im Sinne der herkömmlichen Valenzlehre. Alle anderen Zustände sind zwischen diesen, im Grunde idealen Grenzzuständen gelegen und lassen sich nur durch Partialvalenzen ausdrücken.

22. Die Auxochrome begünstigen einen der Grenzzustände. Er ist als D-Zustand bezeichnet worden. Im D-Zustand ist infolgedessen der Benzolring ausgezeichnet durch maximales Lumineszenzvermögen und maximale magneto-optische Anomalie.

23. Der D-Zustand verleiht dem Benzolring in höchstem Maße die Fähigkeit, bei der Oxydation p-chinoid zu werden.

24. Im D-Zustand hat der Benzolring im Sinne der alten Valenzlehre die Dewarsche Formel, deren Para-Bindung aber als eine extrem lockere Verknüpfung anzusehen wäre; im Sinne der neueren Valenzlehre ist eine eigentliche Para-Bindung nicht vorhanden. Das Paar paralleler Doppelbindungen bedingt das Lumineszenzvermögen.

25. Die Auxochrome rufen deshalb den D-Zustand hervor, weil sie bei ihrer Verkettung mit Benzolringen mehr als eine ganze Valenz beanspruchen.

26. Die auxochromen Eigenschaften des Stickstoffs und Sauerstoffs stehen mit ihren basischen in einem inneren Zusammenhang.

27. Sind mehrere Auxochrome vorhanden, so wirken sie nicht additiv. Nach dem Verteilungssatz der Auxochrome unterstützen sie sich in p-Stellung und hemmen sich in anderen Stellungen.

28. Die Auxochrome treiben das Absorptionsspektrum von kürzeren zu größeren Wellenlängen. Werden sie in Chromogene eingeführt, so verschieben sie deren Absorptionsspektrum in gleicher Weise und rufen also Farbe oder Verstärkung derselben hervor.

29. Die Tatsache, die scheinbar Nr. 10 unserer Zusammenfassung widerspricht, daß farbige Phenole stärker gefärbt sind als ihre Aether, daß also OH stärker wirkt als OCH_3, findet ihre Erklärung durch die Gegenwart eines Chromophors und durch das Bestehen einer Mesohydrie.

30. Nicht nur in aromatischen, sondern auch in aliphatischen Verbindungen können die Auxochrome sich wirksam erweisen. Bis jetzt läßt sich dies an Substanzen zeigen, in denen das Auxochrom mit einer Aethylenbindung und zwar direkt verkettet ist.

31. Die Chromophore sind einzuteilen in selbständige und unselbständige. Die Aethylenbindung ist ein unselbständiges Chromophor. An ihr wirken die Auxochrome in normaler Weise farbvertiefend.

32. Bei selbständigen Chromophoren kann sowohl nach Theorie wie nach Beobachtung eine Inversion der Auxochrome eintreten.

Neuere Färbetheorien.

Von

Dr. Carl G. Schwalbe,

Privatdozenten an der Großherzogl. Hess. Techn. Hochschule zu Darmstadt.

Historische Einleitung.

Die Uranfänge der Färberei kann man bei den Naturvölkern beobachten, die mehr oder minder große Geschicklichkeit in der Verwendung von farbigen Pflanzensäften, meist auch Indigo, ja auch Beizfarbstoffen besitzen. Bei der ungenügenden Kenntnis der technologischen Literatur der ostasiatischen Völker — bei diesen haben sich aller Wahrscheinlichkeit nach zuerst Färberei und Zeugdruck zur Kunst entwickelt — weiß man nicht, ob jene Völker den Versuch gemacht haben, den Färbevorgang der Gespinstfasern wissenschaftlich zu erklären. Im klassischen Altertum hat man sich trotz aller Vorliebe für Spekulationen kaum um die theoretische Begründung der Färbekunst gekümmert. Plinius[1]) versucht zwar eine Erklärung der Wirkung der Alaunbeize zu geben, lehnt aber eine eingehendere Betrachtung der Färberei mit der Begründung ab, daß die Färbekunst nicht zu den freien Künsten gehöre.

Das Färbereihandwerk war eben der Aufmerksamkeit der Gelehrten nicht würdig. Auf diesem Standpunkt scheint man auch im Mittelalter verharrt zu haben. Erst im 17. Jahrhundert erwacht in gelehrten Kreisen das Interesse an der Färbekunst. Unter der glorreichen Regierung des Sonnenkönigs führte der Minister Colbert staatliche Beaufsichtigung der Färbereibetriebe ein. Entsprechend den damaligen Zunftanschauungen war es auf das genaueste verbrieft, wer zur Ausübung des „grand teint“ berechtigt war und mit welchen Farben er seine Kunst üben durfte. Gar leicht hätte solche Bevormundung

[1]) Plinius, Liber XXIIC. 2.

die Entwicklung der Färbekunst hemmen können. Colbert, der allmächtige Minister, und später seine Nachfolger hatten aber dafür gesorgt, daß hervorragende Gelehrte die Färberei eingehend studierten, die Oberaufsicht über dies Gewerbe übernahmen und durch Sichtung des Wustes an altüberkommenen Färbevorschriften unter Anwendung der Lehren einer zur Wissenschaft gewordenen Chemie den raschen Fortschritt der Färbekunst anbahnten[1]). Diese Gelehrten haben sich natürlich auch bald eine theoretische Erklärung des Färbevorganges gesucht.

Als erster scheint dies Dufay[2]) getan zu haben. Man könnte ihn als einen Anhänger der chemischen Färbetheorie ansehen; insofern er auf die Unterschiede in der Verwandtschaft verschiedener Fasern zu ein und derselben Farbe aufmerksam macht. Wolle und Baumwolle färben sich in der üblichen zum Scharlachfärben vorgerichteten Farbbrühe gänzlich verschieden an; letztere behält fast ihre vorige Weiße.

Nach Dufay erhielt Hellot[3]) die gesetzliche Oberaufsicht über das Färbereigewerbe. Er schuf eine Färbetheorie, die den Beifall aller Gelehrten seiner Zeit fand. Diese Theorie umfaßt nur die Beizfarben auf Wolle, mit denen allerdings in jener Zeit fast ausschließlich gefärbt wurde. Zum Färben ist es notwendig die Poren der Wolle durch siedendes Wasser zu öffnen, auszudehnen, in den Poren winzige Partikel einer farbigen Substanz abzulagern und sie daselbst durch eine Art Ueberzug (Kitt, Deckschicht) zurückzuhalten, so daß, nachdem die Poren sich in der Kälte wieder geschlossen haben, weder Regen noch Sonnenstrahlen sie verändern können. Das färbende Atom wird in den Poren zurückgehalten „wie der Diamant in der Fassung des Ringes“ [4]). Der Ueberzug ist meist der Alaun. Dieser „Mastix“ vereinigt sich mit den färbenden Atomen zu einem Lack, ähnlich dem aber viel feiner als der Lack der Maler. Den Beizsalzen

---

[1]) Vergl. z. B. bei Bancroft, Neues englisches Färbebuch. Deutsch von Buchner und Dingler, Nürnberg 1817, S. 32. Die „Instruction générale pour la teinture des laines etc.“, vom Jahre 1669.

[2]) Dufay, Observations physiques sur le melange de quelque couleurs dans la teinture. Memoire de l'académie royale 1737. Zitiert nach Bancroft, S. 37.

[3]) M. Hellot de l'académie royale des sciences et de la société royale de Londres: L'art de la teinture des laines et des etoffes de laine en grand et en petit teint. Paris 1786.

[4]) Aehnliche Vorstellungen wird man in der später zu besprechenden Colloidtheorie wiederfinden.

kommt auch die Aufgabe zu, durch Korrosion die Poren der Faser zu vergrößern bezw. herzustellen.

Hellots Anschauungen über die Schafwollfärberei hat Le Pileur d'Apligny auf die Färberei der übrigen Fasern übertragen. Wolle hat reichliche und große Poren, Seide besitzt deren kleinere und spärlichere, die Poren der Baumwolle sind ungeeignet zur Farbstoffaufnahme. Deshalb färbt Cochenillescharlach Wolle feurig, Seide schwächer, Baumwolle gar nicht an. Die Seide nimmt nur die feinen Partikel der Cochenille auf, die Wolle auch die gröberen. Macquer[1]) hat eingewendet, daß auch bei Seide die Farbbäder völlig ausziehen. Außer der Porengröße, so folgert er, muß es noch eine andere Ursache für das verschiedene Verhalten der Cochenille gegen Wolle und Seide geben. Wird Wolle und Seide genau gleich stark gebeizt und in gleich starken Cochenillebädern ausgefärbt, so muß man bei völliger Erschöpfung der Farbbäder bei Seide noch mehr als die doppelte Menge Farbstoff anwenden, um auf die gleiche Nüance zu kommen.

Macquer neigt also mehr den Anschauungen Dufays zu. Ebenso Bergmann. Indigodisulfosäure färbt Wolle stark, Baumwolle fast gar nicht an; chemische Beschaffenheit der Faser ist maßgebend. Chevreul sprach 1834 die Färbung geradezu als eine Art Salzbildung an. Die Verbindungen von Farbstoff und Faser sind jedoch nur lockere; die Wärmeentwicklung bei ihrer Entstehung ist geringer als bei der Vereinigung von Säure und Base. Stickstoffhaltige Materialien werden leichter gefärbt als stickstofffreie. Mit dieser Anschauung unvereinbar sind Färbeversuche, die Kuhlmann[2]) an nitrierter Baumwolle ausgeführt hat.

Die mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelte Baumwolle nimmt nach dem Beizen mit Eisen und Aluminiumsalzen im Krappbade fast keine Farbe auf. Dagegen zieht die nicht gebeizte, nur nitrierte Baumwolle weit mehr Farbe aus einem Krappbade als gewöhnliche Baumwolle. Wird die Zellulose regeneriert, so färbt sie sich nach dem Beizen fast so gut wie gewöhnliche Baumwolle. Wird das Pyroxylin nur teilweise zersetzt, so färbt es sich nach dem Beizen lebhafter als gewöhnliche Baumwolle. Gleiche Ergebnisse

---

[1]) Nach Dictionnaire de chimie de Macquer. Tome 4, p. 25 [1778]. Zitiert in: van Laer, Recueil des principaux procédés de teintures à mordant. Verviers 1871, S. 7.

[2]) F. Kuhlmann, Compt. rend. **42**, 673—678 [1856].

erzielte Kuhlmann[1]) mit Baumwolle, die vor dem Beizen längere oder kürzere Zeit mit Salpetersäure behandelt war.

Mit Tierfasern hat der Autor ähnliche Versuche angestellt und den günstigen Einfluß konstatiert, den Vorbehandlung mit Säuren auf die Schönheit der Farbe hat. Tatsachen, die ihn zur Annahme einer chemischen Verbindung von Faser und Farbstoff geführt haben. Die chemische Zusammensetzung der zu färbenden Faser ist von größtem Einfluß auf die Fixierung der Farben. Beim Färben der Ostereier mit Orseille, Zwiebelschalen u. a. m. vermittelt der stickstoffhaltige Ueberzug der Eischale die Färbung. Entfernt man ihn durch Salzsäure, so nehmen die Eierschalen keine Farbe mehr an. Auch Eiweiß kann man mit derartigen Farben färben; die Baumwolle nach dem Animalisieren mit koaguliertem Eiweiß. Der Stickstoff allein ist aber, wie die Untersuchungen an nitrierter Baumwolle gelehrt haben, nicht Ursache der Färbung. Harnsäure und ihre Salze liefern keine Färbungen.

Kuhlmann kennt auch die farbanziehenden Eigenschaften der porösen Kohle. Er leugnet nicht den Einfluß der Struktur; doch sind Kapillarität und Struktur nur sekundäre Momente; sowohl chemische wie mechanische Ursachen bedingen das Färben.

Als einen rein mechanischen Vorgang der Flächenanziehung sieht dagegen Crum[2]) das Färben der Baumwolle an. Die Baumwolle kann infolge ihrer Porosität aus Farblösungen — z. B. der Lösung des reduzierten Indigos in Kalk — den Farbstoff aufnehmen. Je nach der Zeitdauer des Eintauchens wird mehr oder weniger fixiert. Die Baumwolle verhält sich also ganz wie Kohle und trockenes Holz; wie diese zersetzt sie chemische Verbindungen, ohne eine Verbindung mit den ausgeschiedenen Körpern einzugehen. Wie Indigo werden auch ungefärbte Stoffe, Beizsalze aufgenommen. Diese besitzen das Vermögen andere Stoffe zu fixieren und mit ihnen gefärbte Verbindungen zu geben. Beim Beizen mit essigsaurem Eisen dringt die Beize in das Innere der Baumwollfaserzellen. Durch das Trocknen wird die Essigsäure verflüchtigt, zurück bleibt das Oxyd. Dieses kann nicht mehr aus dem Zellraum heraus, gelöstes Alizarin dringt hinzu und verwandelt es in einen Eisenlack. Baumwolle, die mit basischem Chloraluminium durchtränkt und dann gewaschen wird,

---

[1]) F. Kuhlmann, Compt. rend. **42**, 673, 711 [1856]; **43**, 900, 950 [1856].

[2]) Walter Crum, Bull. Mulhouse **34**, 385 [1864]. Journ. f. prakt. Chem. **50**, 125 [1850].

hält, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, das colloidale Hydrat des Aluminiumoxydes im Zellinneren zurück. Die Zellwand enthält keine Spur von Aluminium. Crum konstatiert ferner, daß tote Baumwolle unter dem Mikroskop keinen Zellkanal zeigt. Ihr von dem der normalen Baumwolle abweichendes färberisches Verhalten ist hierauf zurückzuführen: sie wird von Indigo und Beizfarben nicht oder nur schlecht angefärbt, Safflor und Curcuma färben aber auch tote Baumwolle an. Persoz[1]) nimmt im Gegensatz zu Crum mechanische Fixierung nur auf der Oberfläche der Baumwollfaser an. Es ist nach Persoz nicht anzunehmen, daß beim Aufdruck von Farben die verdickten Beizen ins Innere der Zelle dringen. Baumwolle, auf der man Manganbister erzeugte, läßt sich mit Indigo überfärben. Wenn aber das Manganoxyd die Faserhohlräume erfüllt, wäre kein Platz für den Indigo. Ansichten, die Crum widerlegt hat, indem er nachwies, daß auch aus verdickten Beizen das gelöste Beizsalz ins Zellinnere diffundiert.

Es fehlte aber auch nicht an Anhängern der rein chemischen Färbetheorie in den Fünfzigerjahren des vorigen Jahrhunderts. Runge[2]) nahm eine Baumwollsäure an. So kannte er ein überbaumwollsaures, ein baumwollsaures und ein basisch baumwollsaures Eisenoxyd.

Im wesentlichen handelte es sich bei diesen älteren Versuchen, eine Färbetheorie aufzustellen, um das Färben mit Beizfarben. Nur wenige substantive Farben wie Curcuma, Orlean, Safflor waren bekannt, wurden aber bei den theoretischen Betrachtungen kaum berücksichtigt. Mit dem Bekanntwerden der Teerfarben wird das Problem verwickelter.

Schützenberger[3]) nahm für die gefärbten Derivate des Anilins und die Indigoblauschwefelsäure chemische Bindung mit der Tierfaser an. Die Tierfaser spielt die Rolle einer Beize, sie vereinigt sich auf chemischem Wege mit dem Farbstoff, indem sie einen seiner Charaktere, die Löslichkeit, vernichtet. Durch diese Vereinigung entsteht ein wirklicher Lack, in ihm ist das Metalloxyd durch eine organische Verbindung ersetzt. Bei den Beizfarben bewerkstelligt lediglich mechanische molekulare Anziehung das Haften der Farben.

Mit dem Siegeszuge der Anilinfarben bezieht sich bald der Streit

[1]) P. Schützenberger, Die Farbstoffe. Deutsch von W. Schröder, Berlin 1873 I, 176—182.

[2]) Farbenchemie [1832, 1845].

[3]) P. Schützenberger a. a. O. 182.

um die Färbetheorien fast nur noch auf die Fixierung der sauren und basischen Farben. Eine rein chronologische Darlegung der experimentellen und theoretischen Arbeiten des Zeitalters der Anilinfarben erscheint jedoch nicht zweckmäßig, sondern, der Notwendigkeit zahlloser Wiederholungen wegen, ermüdend und verwirrend.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Chemie eine Experimentalwissenschaft ist oder sein soll, werden die Einzeltatsachen, die Experimente, als Ausgangspunkt der Darstellung gewählt und in historischer Reihenfolge die Deutungen verzeichnet, die seitens der verschiedenen Autoren den Tatsachen gegeben worden sind. An diesen Ueberblick des wichtigsten Tatsachenmaterials reiht sich eine kurze Darlegung der Ansichten derjenigen Forscher, die umfassende Kritik geübt oder zusammenfassende Theorien aufgestellt haben.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß ein gründliches Studium der älteren und ältesten chemischen, technologischen und philosophischen Literatur die lückenhafte Skizze der Geschichte der Färbetheorien wird vervollständigen können, eine Arbeit, die der Verfasser Berufeneren, die über die nötige Muße und linguistische Ausbildung verfügen, überlassen muß.

Das Färben der Tierfaser mit basischen Farbstoffen.

Im Jahre 1876 hat Jacquemin[1]) festgestellt, daß Wolle und Seide sich in einer ammoniakalischen farblosen Lösung von Rosanilinbase bei gelindem Erwärmen tiefrot färben. Aus diesem Verhalten hat er auf chemische Bindung zwischen Tierfaser und Farbbase geschlossen. Eine Stütze fand diese Anschauung durch einen berühmten Versuch von Knecht[2]). Basische Farbstoffe, Fuchsin, Kristallviolett auf Seide und Wolle, Chrysoidin auf Wolle, werden, wie dieser Autor 1888 nachwies, nicht unverändert von tierischer Faser aufgenommen. In der Lösung bleibt nach völliger Entfärbung die gesamte Säure in Form eines Neutralsalzes zurück[3]). Die Säure des Farbsalzes hat sich

[1]) E. Jacquemin, Compt. rend. **82**, 261 [1876].

[2]) E. Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1556—1558 [1888].

[3]) Die Spaltung basischer Farbstoffe, das Zurückbleiben der Säure im Bade, findet nicht nur bei der Salzsäure statt. Nach Gnehm u. Rötheli (Dissertation Rötheli S. 59) werden auch palmitinsaure und stearinsaure Farbbasen glatt gespalten. Nach v. Georgievics Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 209, bleibt beim Kaltfärben der Seide alle Säure des basischen Farbstoffs im Bade, bei Wolle wird nur ein Teil der Säure absorbiert. Freund-

vermutlich mit Ammoniak und anderen Zersetzungsprodukten der Wolle verbunden. Reychler[1]) konnte aus dem erschöpften Färbebade (bei Fuchsinfärbungen) beträchtliche Mengen Ammoniak abdestillieren. Seine Leitfähigkeitsbestimmungen an den Farbbädern bestätigten vollauf die Knechtschen Angaben.

Diese werden im wesentlichen auch durch v. Georgievics[2]) als richtig befunden, jedoch in anderer Weise gedeutet. v. Georgievics geht davon aus, daß basische Farbstoffe in Lösung, insbesondere Fuchsinlösungen, dissoziiert sind[3]). Bringt man in die Lösung eines basischen Farbstoffs eine Substanz, zu welcher die Rosanilinbase ein Adhäsionsvermögen besitzt, so wird die Base aufgenommen, absorbiert. Den Jacqueminschen Versuch erklärt v. Georgievics mit der Existenz zweier Formen von Rosanilinbase. Die farblose Form ist nur in Gegenwart von Alkalien beständig. Sie geht bei Berührung mit einer Faser schnell in die gefärbte Form über, das Alkali wird nicht so schnell aufgenommen wie die Base. Gegen diese Auffassung haben Gnehm und Rötheli[4]) eingewendet, daß Seide sich in einer ätherischen Lösung der Ammoniumbase sogleich anfärbt, in der Karbinollösung aber längere Zeit ungefärbt bleibt, obwohl Alkali nicht die Aufnahme der Base verhindern kann. Homolka[5]) hat nachgewiesen, daß die ätherische Lösung der farblosen Rosanilinbase durch Kohlendioxyd nicht gefällt wird, wohl aber die orangegelbe ätherische Lösung der Ammoniumbase. Essigsäure führt die ungefärbte Karbinolbase langsam in das Salz über. Die Faser steht nun nach Gnehm und Rötheli, in ihrem sauren Charakter zwischen Kohlensäure und Essigsäure, so daß also die Deutung der Färbung als Salzbildung beibehalten werden kann.

Nach v. Georgievics[6]) ist jedoch Rosanilinbase in der Faser, denn kohlensaures Rosanilin kommt nicht in Frage, weil ein mit Fuchsin gefärbter Strang, mit Alkalien entfärbt, auch in einer

---

lich u. Losev (Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 284 [1907]) haben saure Reaktion des Farbbades beobachtet. Dies erklärt sich wohl dadurch, daß sie bei Zimmertemperatur gearbeitet haben.

[1]) Reychler, Bull. **17**, 449—453 [1897]; Chem. Zentralbl. 1897 I, 1180.

[2]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseum zu Wien 1894, 215.

[3]) Weber (Dinglers polytech. Journ. **283**, 161) u. Hwass (Lehnes Färberzeitung 1890/91, 224, 243) nehmen freilich an, daß erst das Waschen der Faserstränge die Dissoziation bewirkt.

[4]) Rötheli, Dissertation Zürich 1898, S. 39.

[5]) Homolka, vergl. Nietzki, Farbstoffe, 4. Aufl. 1901, S. 122.

[6]) v. Georgievics, loc. cit. u. Chemikerzeitung **26**, 130 [1902].

kohlendioxydfreien Atmosphäre beim Waschen seine Farbe wieder erlangt. Später hat v. Georgievics diese Anschauung dahin modifiziert, daß der Hauptteil, derjenige, der mit Alkohol abgekocht werden kann, doch als kohlensaures Rosanilin auf der Faser sitzt, der nach dem Auskochen zurückbleibende Anteil soll aber ein Zersetzungsprodukt des Fuchsins sein.

Falls man chemische Bindung des Rosanilins mit der Faser voraussetzt, könnte man annehmen, daß bei der Entfärbung der fuchsingefärbten Tierfaser durch Alkalien eine chemische Verbindung durch Alkalien gespalten wird, beim Waschen aber durch Entfernung des Alkali wieder entstünde. Gegen diese Annahme führt v. Georgievics ins Feld, daß die mit Alkalien entfärbte Tierfaser durch Waschen schon in der Kälte wieder rot wird, während doch der Farbstoff auf Tierfaser erst bei mittlerer Temperatur aufzieht. Gillet[1]) erklärt dies durch die Annahme, daß Diffusion der Farblösung in die Zellen des Wollhaares nur in der Wärme vor sich geht, und Fuchsin in der Wärme auch stärker dissoziert ist. Bei dem Versuch der Wiederfärbung der mit Alkalien entfärbten Faser ist freie Rosanilinbase in den Zellräumen und es entsteht eine Verbindung des Alkalis mit dem Bestandteil „X" der Wolle. In dem Maße wie durch Diffusion diese lockere Verbindung zersetzt und Alkali oder Ammoniak entfernt werden, verbindet sich die Rosanilinbase wieder mit der Wolle. Dementsprechend geht die Wiederfärbung der mit Ammoniakwasser oder Soda entfärbten Wolle beim Waschen sehr rasch vor sich; bei der mit Kalkwasser entfärbten Wolle muß Säure zu Hilfe genommen werden, da die Verbindung des Kalkes mit dem Bestandteil „X" der Wolle von Wasser allein nur äußerst langsam zersetzt wird.

Die Annahme der Fixierung von Base allein hat nach Gnehm[2]) und Rötheli[3]) wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da beim Abkochen von Seidensträngen, die mit Fuchsin gefärbt waren, immer nur ein Teil des Farbstoffes sich entfernen läßt. Hat man aber Seide mit wässeriger oder ammoniakalischer Rosanilinbasenlösung gefärbt, so sind diese Färbungen sehr leicht abziehbar durch Alkohol. Sie verhalten sich also verschieden von einer gewöhnlichen Fuchsinfärbung; die Georgievicssche Anschauung fordert aber Identität

[1]) Gillet, Rev. mat. 1900, 341.
[2]) R. Gnehm, Lehnes Färberzeitung 1894/95, 361—363.
[3]) Rötheli, Diss. 53 ff.

aller drei Färbungen[1]). Gleiche Unterschiede zeigen sich, wenn an Stelle von Seide Ton und Glas gesetzt werden, Färbungen, die, wie noch zu erörtern sein wird, v. Georgievics als Argumente gegen chemische Bindung verwertet hat.

Nach Sisley[2]) hat Seide, die mit Rosanilinbase gefärbt ist, gelblicheren Farbenton als bei Ausfärbung mit Rosanilinacetat. Durch ein Bad von verdünnter Essigsäure kann man der mit Rosanilinbase gefärbten Seide die Nüance der Acetatfärbung verleihen.

Nach v. Georgievics lassen sich nur satte Fuchsinfärbungen auf Seide nicht völlig abziehen und Sisley[3]) behauptet sogar, völlige Entfärbung der Seide beobachtet zu haben, eine Beobachtung, die von Freundlich[4]) bestätigt wird. Diese verschiedenen Befunde finden ihre Erklärung in den verschiedenen Versuchsbedingungen. Im allgemeinen wird Seide mit basischen Farbstoffen bei etwa 40 bis 50°, Wolle bei 90° gefärbt, Sisley und Freundlich aber haben kalt gefärbt. Suida[5]) hat übrigens aus einem mit Fuchsin gefärbten Schafwollgewebe nur einen geringen Teil des Farbstoffs mit Alkohol abziehen können. Bei diesen widersprechenden Versuchsergebnissen kommt ferner in Betracht, daß nach Dreaper[6]) einige Farbstoffe der Wolle leicht durch Alkohol mit 5% Wassergehalt entzogen werden können, durch absoluten Alkohol oder reines Wasser aber nicht.

Gnehm und Rötheli kommen zu der Ansicht, daß nur ein Teil des Fuchsins als Base mechanisch aufgenommen ist, ein gewisser Anteil aber in chemischer Bindung sich befindet. Wählt man die Färbebedingungen so, wie sie für innige Vereinigung am günstigsten sind, nämlich verdünnte Farblösung, lange Färbedauer, so erweist sich in der Tat eine derartige Ausfärbung auf Seide widerstandsfähiger gegen Alkohol als die bei kurzer Färbedauer und in konzentrierter Farblösung erhältliche Färbung. Nach v. Georgievics[7]) sollten freilich gerade die zuerst, also auch bei kurzer Färbedauer aufgenommenen Farbmengen inniger gebunden sein, diese aber lassen sich völlig abziehen. In Bezug auf den experimentellen Befund sind also die Autoren

---

[1]) Vergl. ferner Gnehm u. Rötheli, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 482.
[2]) Sisley, Rev. mat. **4**, 113—116 [1900].
[3]) Sisley, Bull. **25**, 865 [1900].
[4]) Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 284 [1907].
[5]) Suida, Wiener Monatsh. 1904, 1131.
[6]) Dreaper, Soc. ind. 1905, 223; Rev. mat. 1905, 134.
[7]) v. Georgievics, Chemikerzeitung **26**, 130 [1902].

einig. In Bezug auf die Deutung wird man sich Gnehm und Rötheli[1]) anschließen, daß längere Färbedauer dem Zustandekommen einer chemischen Verbindung nur günstig sein kann.

Der nicht durch Alkohol abziehbare Farbstoffanteil ist also nach Gnehm und Rötheli[2]) chemisch gebunden. Dafür spricht ein Alkylierungversuch, den die Autoren durchgeführt haben. Proben von Rosanilinbase, Rosanilinsalzen und ein mit Fuchsin gefärbter Seidenstrang wurden mit Jodmethyl und Methylalkohol in der Kälte stehen gelassen. Die Base färbt sich blau, alle übrigen Proben bleiben unverändert. Wird auf 35 bis 40° ca. 20 Stunden lang erhitzt, so werden sowohl Strang wie Salze methyliert. Der Strang verhält sich also wie ein Salz, nicht wie die Base. Der Farbstoff ist aber nicht als Salz auf der Faser, denn alle Säure ist ja im Färbebade zurückgeblieben.

Die Anschauungen über die Basen der Farbsalze sind übrigens noch durchaus nicht geklärt. Eine Diskussion zwischen v. Georgievics[3]) und Weil[4]) läßt die Frage offen, ob bei der Abscheidung von Base durch Alkalien die Base als Ammonium- oder Karbinolbase oder ein Gemenge von Base und Farbsalz vorhanden ist. Aber auch über die Existenz von Ammoniumbase und Karbinol nach Hantzsch[5]) oder nach Baeyer, Karboniumbase und Karbinol ist noch keine Einigung erzielt.

Baeyer[6]) hat durch Verreiben von Fuchsin mit Natronlauge die Fuchsoniminbase bezw. Kondensationsprodukte dieser darstellen können. Freundlich[7]) hat aus Kristallviolett einen Stoff von ganz ähnlichen Eigenschaften erhalten. Da er, wie noch zu erörtern sein wird, diese Eigenschaften bei dem von Kohle und Fasern adsorbierten Kristallviolett wiedergefunden hat, scheint es ihm möglich, daß auf der Faser sich ein Kondensationsprodukt der Farbbase adsorbiert befindet. Freundlich macht die Annahme, daß bei der Farbstoffaufnahme aus der wässerigen Lösung des Farbsalzes, das Farbstoffkation

---

[1]) Erörterungen zwischen Gnehm u. Georgievics, Lehnes Färberzeitung 1895/96, 17—18, 50—51.

[2]) Rötheli, Diss. 55.

[3]) v. Georgievics, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2015 [1896].

[4]) Weil, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1541, 2677 [1896]; **33**, 3141 [1900].

[5]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 278 [1900]. Miolati, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1788 [1893]; **28**, 490 [1895].

[6]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1183, 2848 [1904]; **38**, 569 [1905] u. s. w.

[7]) Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. a. a. O.

rascher adsorbiert wird als das Chlorion, diesem vorauseilt, an der Oberfläche der Faser eine Hydroxylionenschicht trifft, sich mit Hydroxylion zur Base oder einem unlöslichen Kondensationsprodukt derselben vereinigt und als solches der Faser adsorbiert bleibt.

Die kolloidalen Eigenschaften der Farbbase und der Faser mögen dabei eine Rolle spielen. Zacharias[1]) hat auf den Kolloidcharakter der Fasern und der Farbstoffe unermüdlich hingewiesen. Nach Zacharias beschleunigt die Gegenwart der Faser die Bildung des unlöslichen Niederschlags aus kolloidaler Rosanilinbase, der immer auch ohne Gegenwart der Faser beim Stehen der Lösung entsteht, womit noch eine hydrolytische Spaltung des Farbsalzes verbunden ist.

Schon vor Zacharias hat Krafft[2]) den Färbeprozeß als Ablagerung kolloidaler oder membranöser Salze auf der Faser aufgefaßt. Er nimmt jedoch für die Tierfaser eine Beteiligung dieser selbst an der Salzbildung an.

Zur Stütze seiner Absorptionstheorie hat v. Georgievics[3]) auch das Ueberfärben von fuchsinroter Seide mit Chrysoidin und von Seide, die mit Chrysoidin gefärbt war, mit Fuchsin untersucht. Bei erster Doppelfärbung fließt bei heißem Waschen das Wasser gelb ab, bei der letzteren Färbung aber rot. Es handelt sich also um Juxtaposition, nicht chemische Bindung. Man wird dem Autor hier nicht beistimmen können; bei mechanischer Fixierung sollten Mischfarben abgezogen werden. Der Versuch beweist nur, daß der erst aufgebrachte Farbstoff sehr viel fester fixiert ist, als der zweite.

Eine andere Deutung des Färbens der Tierfaser mit basischen Farbstoffen hat Witt[4]) gegeben. Die gefärbte Faser ist eine starre Lösung des Farbstoffs in der Faser. Die Fuchsinfärbungen besitzen die Farbe des gelösten Fuchsins; sie zeigen nicht die grüne Oberflächenfarbe des festen Farbstoffes, ein Argument, das v. Georgievics durch den Hinweis auf die rote Farbe feinst pulverisierten Fuchsins entkräftet hat. Einleuchtender ist der Hinweis auf das Verhalten der Fuchsinseidenfärbung gegen Alkohol. Die gegen Wasser beständige Fuchsinfärbung wird von Alkohol abgezogen, weil Alkohol ein besseres Lösungsmittel als die Faser für den Farbstoff ist. Wird der Alkohol mit Wasser verdünnt, so wird die Faser wieder zum besseren Lösungs-

---

[1]) Zacharias, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 468—484 [1902].
[2]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1622 [1899].
[3]) Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 356 ff.
[4]) Witt, Lehnes Färberzeitung 1890/91, 1—4.

mittel; ein Verhalten ganz analog der Ausschüttelung von Resorcin aus wässeriger Lösung durch Benzol.

Für die Wittsche Theorie sprechen Versuche, die Sisley[1]) angestellt hat. Wird neutraler Amylalkohol heiß mit einer alkalischen Lösung von Rosanilin geschüttelt, so färbt er sich rot, wie Seide unter gleichen Bedingungen. Gleiches hat Sisley an der Malachitgrünbase, am Viktoriablau u. a. m. beobachtet. Nach Prudhomme[2]) kommt die Reaktion nur zu stande, wenn der Amylalkohol Spuren von Fettsäuren enthält, eine Ansicht, die von Gillet[3]) und Knecht[4]) geteilt wird; letzterer betont, daß schon Spuren von Kohlendioxyd die Farbreaktion hervorrufen. Sisley findet den abweichenden Befund erklärt durch abweichende Versuchsanordnung. Die genannten Autoren haben in der Kälte gearbeitet. Knecht machte den wichtigen Einwand, daß mit anderen neutralen Lösungsmitteln, wie Benzol, der Versuch nicht gelingt. Sisley konnte ihn jedoch mit Anilin durchführen, ein Lösungsmittel, bei welchem der Einwand von wirksamen Säurespuren nicht gemacht werden kann. Auch ist es nach Sisley durchaus nicht notwendig, daß alle Lösungsmittel sich gleich verhalten. Auch Baumwolle und Seide verhalten sich verschieden Farbstoffen gegenüber.

Die Versuche von Sisley haben Prudhomme[5]) veranlaßt, eine andere Art „künstlicher Faser" zu bereiten, indem er in Amylalkohol einmal etwas Salizylsäure als sauren Stoff, dann als schwach basischen Körper Acetanilid löste und diese Lösungen mit solchen von Farbbasen zusammenbrachte.

Während der Amylalkohol für sich allein meist farblos bleibt (wenn die Farbbasen farblos sind), färbt er sich bei Gehalt von Salizylsäure mit den Farben der Salze der Basen an. Da Seide sich ganz analog verhält, wird auf gleiche Ursachen geschlossen und für die Seide Verbindung der Base mit der sauren Gruppe der Faser angenommen.

Prudhommes künstliche Faser hat nach Gillet[6]) den Fehler, nicht unlöslich in Wasser zu sein. Salizylsäure und Acetanilid werden aus dem Lösungsmittel in Wasser übertreten, auch unterliegen Ver-

---

[1]) Sisley, Rev. mat. **4**, 113—116, 181, 220—212, 251—252 [1900]; Bull. 1900, 865.

[2]) Prudhomme **4**, 209—210 [1900].

[3]) Gillet, Rev. mat. **4**, 183 [1900].

[4]) Knecht, Rev. mat. **4**, 182 [1900].

[5]) Prudhomme, Rev. mat. **4**, 189—192 [1900].

[6]) Gillet, Rev. mat. **4**, 305—307 [1900].

bindungen, deren ein Teil wasserlöslich ist, der Dissoziation. Wendet man nach Gillet eine Auflösung von β-Naphthol in Amylalkohol als künstliche Faser an, so ist zwar dieser Uebelstand behoben, an Wasser wird nichts abgegeben, aber es zeigt sich, daß stark basische Farbstoffe nur als Farbbasen mit der künstlichen Faser reagieren.

Diese künstlichen Fasern dürften nur recht entfernt an die natürlichen Fasern erinnern; irgend etwas beweisen läßt sich mit diesen Versuchen nicht. Für die Färberei der Wolle, die bei hohen Temperaturen (ca. 90°) durchgeführt wird, einer Temperatur, bei welcher die Wollfaser chemisch verändert wird, können diese Versuche jedenfalls nicht als Analogie verwendet werden.

Aufschlüsse über die Art der Bindung der basischen Farbstoffe konnte man auch durch quantitative Versuche erhoffen. Brown und Mac Crac[1]) haben nach dem Vorgange von v. Georgievics, Walker u. a. die Verteilung von basischen Farbstoffen zwischen Wolle und Wasser quantitativ kolorimetrisch gemessen. Für Chrysoidin und Fuchsin war das Verhältnis bei konstanter Temperatur unabhängig von der Konzentration konstant. Man könnte daraus auf Gültigkeit des Henryschen Gesetzes und auf Gültigkeit der Wittschen Theorie der festen Lösung schließen. Bei sauren Farbstoffen aber, wie gleich vorweg bemerkt werden soll, ist eine solche Gesetzmäßigkeit nicht vorhanden. Schwerwiegend fällt auch ins Gewicht gegen die Theorie der starren Lösung, daß durchaus nicht alle Färbevorgänge reversibel, vielmehr meist irreversibel sind[2]).

Auch van Bemmelen[3]) in seinen hervorragenden Untersuchungen über Kolloide ist der Ansicht, daß es sich bei Fuchsinfärbungen nicht um feste Lösung, sondern um Absorption handelt. Er betont, daß Spring[4]) durch optische Untersuchungen festgestellt hat, daß Fuchsin nur in alkoholischer Lösung homogen, in wässeriger

---

[1]) Brown u. Mac Crac, Journ. of the soc. of chem. industry **20**, 1902 [1901]; Chemikerzeitung **25**, 1115 [1901].

[2]) Nach neueren Untersuchungen, insbesondere von Freundlich (Zeitschr. f. physik. Chem. a. a. O.), ist die Theorie der starren Lösung völlig ausgeschlossen. Die Aufnahme basischer Farbstoffe durch Tierfaser ist streng gesetzmäßig, folgt den Absorptionsgesetzen und läßt sich mathematisch formulieren. Justin-Mueller (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 365 [1903]) macht, da basische Farbstoffe auf Wolle mehr abreiben als saure, die Annahme, daß erstere durch Adhäsion auf der Faser bezw. in deren Poren fixiert sei, die letzteren, weil reibecht, durch Absorption.

[3]) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 328—353 [1900].

[4]) Spring, Rec. trav. **18**, 233 [1899]; Chem. Zentralbl. 1899, I, 268.

Lösung aber im Solzustande befindlich ist. Nach Krafft[1]) sind denn auch die aus der Siedepunktserhöhung wässeriger Lösungen von Fuchsin, Methylviolett und Methylenblau berechneten scheinbaren Molekulargewichte beträchtlich höher als die theoretisch berechneten Zahlen. Auch nach den ultramikroskopischen Untersuchungen von Michaelis[2]) gehört Fuchsin zu den inhomogenen Farbstoffen. Zwischen Lösung und Suspension besteht keine scharfe Grenzlinie mehr. Lindner und Picton[3]) haben am Arsensulfür gezeigt, daß es in einem so fein verteilten Zustand existieren kann, daß seine Teilchen durch poröse Körper hindurchtreten. Durch Zusatz von Chlorbaryum erfolgt Fällung. Dreaper[4]) betrachtet die Lösung des Arsensulfürs als Aequivalent einer künstlichen Faser. Wie durch Chlorbaryum das Gleichgewicht gestört wird, kann es durch das Salz einer Base oder das eines sulfonierten Stoffes geschehen. Die „chemische Wirkung" ist also nur Fällungserscheinung, Gleichgewichtsstörung. Die Absorption ist wohl mit der Tatsache vereinbar, daß die Säure im Bade bleibt. van Bemmelen[5]) hat z. B. bei kolloidaler Kieselsäure, die Kalkhydrat absorbiert enthält, bei Behandlung mit Chlorkaliumlösung Austausch von Kalium gegen Calcium beobachtet. Ferner haben kolloidale Eisenaluminiumsilikate und Humussäuren ein gewisses Absorptionsvermögen für Basen aus Lösungen unter äquivalenter Auswechslung der bereits absorbierten Basen. Es liegt also ein Fall vor von Absorption mit Substitution; ausgetauscht werden Ammoniak und andere Zersetzungsprodukte der Wolle.

Bei den oben erwähnten Abkochversuchen der mit Fuchsin gefärbten Faser vermittels Alkohols ist stillschweigend angenommen worden, daß der Alkohol nur den Farbstoff der Faser entzieht[6]). Knecht[7])

---

[1]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1608—1622 [1899].

[2]) Michaelis, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 948—953 [1905].

[3]) Lindner u. Picton, Journ. Soc. Chem. **1892**, 61, 148; **1895**, 63.

[4]) Dreaper, Soc. Ind. 1904, 223; Rev. mat. 1904, 134.

[5]) van Bemmelen, a. a. O. 357, 360.

[6]) Sisley (Bull. **25**, 865 [1900]) behauptet, daß beim Ausziehen der mit Fuchsin gefärbten Seide diese nicht an Gewicht verloren habe. Dies wird von Freundlich (Zeitschr. f. physik. Chem. a. a. O.) als ein Beweis gegen salzartige Bindung zwischen Farbstoff und Faser angesehen. Gnehm u. Rötheli (Diss. 53) haben bereits darauf hingewiesen, daß die Extraktion der Seide schwankende Resultate ergibt, daß z. B. der Wassergehalt der Seide von Einfluß ist. Vergl. ferner unten die Untersuchung von Wilson u. Dreaper.

[7]) Knecht, Dy. Col. 1902, 101—103; Rev. mat. 1902, 120; Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1022 [1902].

hat jedoch diese alkoholischen Auszüge untersucht und gefunden, daß mit dem Farbstoff auch Fasermaterial in Lösung geht. Ein alkoholischer Auszug aus fuchsinroter Seide gibt in Wasser gegossen einen roten Niederschlag. Dieser könnte nun in gewissen Konzentrationen aus Rosanilinbase bestehen, die sich nicht leicht aus den Niederschlägen abscheiden läßt. Dies gelingt jedoch bei alkoholischen Auszügen aus Seide, die mit Nachtblau gefärbt war. Wurde ein solcher Auszug in Barytwasser gegossen, so schied sich die unlösliche Nachtblaubase ab, der Barytüberschuß konnte durch Kohlendioxyd gefällt werden. Nach dem Eindunsten des Filtrats hinterblieb ein gelber amorpher Körper, der beim Wiederauflösen in Wasser sowohl die Nachtblaubase wie andere basische Farbstoffe fällte. Wolle mit Nachtblau gefärbt gab gleiches Resultat.

v. Georgievics[1]) ist bei einer Nachprüfung dieser Versuche zu entgegengesetzten Ergebnissen gekommen. Er konnte bei einem Wollmaterial, welches vor dem Färben mit Alkohol ausgekocht war, überhaupt keinen Niederschlag erhalten. Das gleiche gilt von einer Nachtblauseidenfärbung. Mit Fuchsin konnte er dagegen sowohl mit dem Seiden- wie mit dem Wollauszug geringe Niederschläge erzielen. Die gleichen Niederschläge können jedoch ohne Wolle und Seide erhalten werden, wenn man alkoholische Nachtblaulösung mit Baryt fällt, den Baryt durch Kohlensäure entfernt und das eingeengte Filtrat mit Fuchsinlösung vermischt. v. Georgievics vermutet, daß Spuren von Baryt, die der Fällung entgangen, vielleicht auch etwas organische Substanz aus dem Nachtblau die Fällung verursachen. Dem gegenüber hat Knecht[2]) nachgewiesen, daß der alkoholische Nachtblauauszug neben Rohrzucker Chlorbaryum und Chlornatrium enthält. Die Niederschläge mit Farbstofflösung sind aber in kaltem Wasser löslich, während die mit den alkoholischen Auszügen der gefärbten Fasern erhaltenen sich nicht lösen. Knecht ist der Meinung, daß es sich beim alkoholischen Nachtblauauszug um ein Aussalzen, bei den alkoholischen Auszügen der Nachtblaufärbungen auf Wolle und Seide um einen Niederschlag chemischer Natur handelt. Knecht hat auch bei völlig mit Alkohol erschöpftem Woll- und Seidenmaterial seinen Befund bestätigt gesehen.

Die Färbungen von Nilblau auf Seide haben Dreaper und Wilson[3]) genauer studiert. Wird Nilblau auf Seide gefärbt, so sind

[1]) v. Georgievics, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 215—216 [1903].

[2]) Knecht, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 311 [1903].

[3]) W. Dreaper u. A. Wilson, Dy. Col. 1906, 275; Rev. mat. 1907, 27 bis 28. In dem Referat in Rev. mat. ist nicht mitgeteilt, auf welche Versuche

die Färbungen, bei 90° und 75° durchgeführt, beträchtlich widerstandsfähiger gegen heiße Seifenlösung und Alkohol, als wenn die Färbetemperatur auf 40° ermäßigt wird. Der Farbstoff ist also in zwei verschiedenen Zuständen, einem löslichen und einem unlöslichen, auf der Faser. Da ein Seidenstrang, in der zum Abziehen der Färbung benützten Seifenbrühe gekocht, ungefärbt bleibt, kann es sich nicht um einen Gleichgewichtszustand zwischen Farbstoff in Lösung und Farbstoff auf der Faser handeln. Ueber den unlöslichen Zustand läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Die Färbung kann zu stande kommen:

1. durch Verbindung mit der Seide,
2. Fällung als hochbasisches Chlorhydrat,
3. Bildung einer Lösung von Chlorhydrat,
4. Bildung eines partiellen Zersetzungsproduktes bei erhöhter Temperatur.

Die Gegenwart von Wasser ist erforderlich, wenn unlösliche Färbungen entstehen sollen. Die Hydratation der Faser ist also von Einfluß, indem sie entweder bessere Durchdringung hervorruft oder chemische Wirkungen begünstigt. Man muß sich ferner von dem Lösungszustande des Farbstoffs Rechenschaft geben. Sehr deutlich ist der Einfluß der Temperatur auf die Widerstandsfähigkeit der basischen Farben gegen Wasser. Auch die Lichtechtheit wechselt mit den Färbebedingungen. Nilblau ist in hellen Tönen sehr echt, in dunklen nicht.

Das Färben basischer Farbstoffe geschieht im allgemeinen in neutralem oder schwach essigsaurem Bade. Größere Säureüberschüsse sind der Fixierung nicht günstig. Binz[1]) und Schroeter haben jedoch beobachtet, daß es auf die Konstitution der Farbstoffe ankommt, ob Färbung im sauren Bade möglich oder nicht. Nach ihren Untersuchungen färben p-Amidoazobenzol und p-Dimethylamidoazobenzol in alkoholischer oder wässerig alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wenig oder viel Salzsäure die Wolle kräftig an. Bei dem isomeren m_1m^1-Diamidoazobenzol und m_1m^1-Tetramethyldiamidoazobenzol dagegen verhindert ein Ueberschuß an Salzsäure das Anfärben. In neutralen und schwach sauren Bädern findet zwar ein schwaches

---

die Autoren die Annahme von basischen Chlorhydraten bezw. fester Lösung von Chlorhydrat stützen. Wertvoll ist der Hinweis auf die wichtige Rolle der Temperatur des Färbebades.

[1]) A. Binz u. G. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4225—4229 [1902]. Lehnes Färberzeitung 1903, 21.

Anfärben, eine Art lockerer Salzbildung statt, indem die Faser als Amidosäure die Rolle einer Säure spielt. Waltet aber die viel stärkere Salzsäure vor und drängt die Hydrolyse zurück, so findet ein Anfärben nicht mehr statt. Die Ursache dieses verschiedenartigen Verhaltens sehen die Autoren in der Möglichkeit chinoider Umlagerung bei den p-Verbindungen, während bei m-Verbindungen eine solche ausgeschlossen ist[1]).

Da nun Chinone die charakteristische Eigenschaft der leichten Ersetzbarkeit der Kernwasserstoffe durch Substituenten besitzen, stellen die Autoren die Hypothese auf, „daß das Färben auf Kernkondensation zwischen der Faser und den reaktionsfähigen Chinonformen der Farbstoffe beruht". Diese Annahme ist für die echten Färbungen statthaft, die unechten sind auf Salzbildung zurückzuführen, so daß die bisher gültige Ansicht, daß die chemische Vereinigung von Farbstoffen mit Wolle und Seide nichts anderes als Salzbildung ist, nicht mehr haltbar erscheint. Denn wenn wirklich Farb- und Faserstoff sich salzartig vereinigen, so ist nicht einzusehen, weshalb p-Amidoazobenzol und sein Dimethylderivat in stark saurem Bade färben können. Die Autoren haben für ihre Theorie noch weiteres Beweismaterial unter den sauren Farbstoffen gefunden, worauf bei Besprechung des Verhaltens dieser Farbstoffklasse zurückzukommen sein wird.

v. Georgievics fand bezüglich der p-Verbindungen, daß starke Säureüberschüsse die Farbstoffaufnahme hemmen. Binz und Schroeter erklären diesen entgegengesetzten Befund durch unrichtige kolorimetrische Farbstoffbestimmungen im Färbebade. Sie behaupten, daß die p-Verbindungen in jeder beliebig hohen Säurekonzentration kräftig anfärben. Beim Chrysoidin und Bismarckbraun haben die Autoren sogar erhebliche Farbvertiefung bei hohen Säurekonzentrationen beobachtet.

Gegen die Versuchsanordnung ist einzuwenden, daß wäßrig alkoholische Lösungen normale Färbebäder nicht darstellen.

Nach Vorländer[2]) sind die sogenannten basischen Farbstoffe meist aromatische Ammoniakabkömmlinge. Der Färbeprozeß wird beim Aminoazobenzol durch eine geringe Menge Säure eingeleitet und durch großen Säureüberschuß nicht rückläufig gemacht. Bei wirklichen Farbbasen, wie z. B. dem orangefarbenen Azobenzoltrimethyl-

[1]) Neuestens ist Hantzsch (Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 339 [1907]) für die Existenz metachinoider Verbindungen eingetreten. v. Baeyer hat dagegen die chinoide Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe in Zweifel gezogen.

[2]) D. Vorländer, Zeitschr. f. angew. Chem. **1903**, 840—842.

ammoniumhydroxyd $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_3OH$ werden jedoch nur kleine Mengen durch die Faser aufgenommen, durch verdünnte Säure aber wieder weggelöst. Beruht das Färbevermögen der basischen Farbstoffe auf ihrem Charakter als Basen, so sollte aber die genannte Base ein hervorragendes Färbevermögen besitzen.

Die Ammoniakderivate haben ein spezifisches Additionsvermögen; so entsteht aus Ammoniak und Salzsäure Chlorammonium. Dieses Additionsvermögen hängt ab von der Natur und Masse der beiden Addenden, vom Lösungsmittel, von der Temperatur, von Katalysatoren; bei festen Substanzen auch von Absorptionsvorgängen. Die Färbung der Wolle (bezw. Seide) durch basische Farbstoffe beruht auf einer normalen Additionsreaktion zwischen dem Karboxylen der Wolle und dem Ammoniakderivat.

Tierfaser und saure Farbstoffe.

Schützenberger hat für Wolle eine allerdings recht problematische Konstitutionsformel aufgestellt und die Existenz von Amido- (bezw. Imido-) und Karboxylgruppen angenommen. Da nach Knecht die Säure basischer Farbstoffe im Bade bleibt und, wie noch ausführlich besprochen werden soll, die Lanuginsäure, ein Zersetzungsprodukt der Wolle, saure Farbstoffe fällt, haben zahlreiche Forscher die Konstitution der Wolle als einer Amidosäure als erwiesen angesehen und darauf Hypothesen über die Fixierung der Farbstoffe gegründet. So ist C. O. Weber[1]) völlig überzeugt von der Amidosäurennatur der Wolle. Er formuliert z. B. die Färbung von Naphtolorange auf Wolle als chemische Verbindung der Formel:

$$\text{I.}\quad W^{2})\!<\!\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\;.\;HO\,.\,SO_2\,.\,C_6H_4\,.\,N=N\,.\,C_{10}H_6OH$$

die Färbung von Fuchsin auf Wolle:

$$\text{II.}\quad W^{2})\!<\!\begin{matrix}NH_2\\COO\end{matrix}\;.\;H_2N\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\\\\end{matrix}\!>\!C(C_6H_4NH_2)_2$$

Es ist also ein einfacher Lackbildungsprozeß zwischen Amidogruppe oder Karboxylgruppe der Wolle mit der Sulfo- oder Amidogruppe der sauren oder basischen Farbstoffe. In Formel I ist nun noch eine Karboxylgruppe der Wolle intakt, sie sollte sich mit basischen Farbstoffen vereinigen können. In der Tat kann man eine Aus-

[1]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 1893/94, 163, 65—67.

[2]) W unbekannter Komplex der Wolle.

färbung von Ponceau R auf Wolle mit Fuchsin überfärben. Der Wollstrang nimmt genau ebensoviel Fuchsin auf wie ein ungefärbter von gleichem Gewicht. Nun könnte ja aber das Fuchsin nicht von der Karboxylgruppe der Wolle, sondern vom Ponceaufarbstoff gebunden sein, da saure Farbstoffe basische ausfällen! Die Wolle wäre also mit dem Pigment, mit dem Lack aus Fuchsin-Ponceau gefärbt. Derartige Lacke sind nun aber alkohollöslich, die Wollfärbung ist dies aber nicht. Es handelt sich also um Fixierung des Fuchsins durch die Karboxylgruppe. Es könnte aber nach der Wittschen Lösungshypothese vielleicht die Kombination Fuchsin-Ponceau in Wolle löslicher sein als in Alkohol. Dann wären aber Fuchsin und Ponceau nebeneinander in Lösung, müßten sich also ausfällen. Extrahiert man nun aber mit Alkohol, so geht nur ein wenig Fuchsin, aber gar kein Ponceau in Lösung.

Bei Farbstoffen, die saure und basische Gruppen zugleich enthalten, werden solche von den entsprechenden Gruppen der Wolle abgesättigt. Das Säuregrün, die Sulfosäure einer starken Farbbase, bildet mit Chlorbaryum einen Lack von stumpfer schwacher Farbe, behandelt man ihn mit Tannin, so erhält man eine unvergleichlich viel kräftigere Nuance und die dreifache Lichtechtheit. Färbt man aber Säuregrün auf Wolle, so wird weder durch Chlorbaryum noch durch Tannin eine Aenderung hervorgerufen. Es kann nun aber nicht etwa eine einfache Lösung des Farbstoffs in der Faser vorhanden sein; in diesem Falle dürfte das Lackbildungsvermögen nicht vernichtet sein. Auch die Färbung des Säurevioletts auf Wolle ist reaktionsunfähig, weil der Farbstoff nicht gelöst ist, sondern einen Lack mit der Wolle bildet.

Die von Weber beobachtete Lackbildung beim Säuregrün mit Chlorbaryum und Tannin wird durch v. Georgievics[1]) bestritten. Die beim Vermischen von Lösungen von Säuregrün und Chlorbaryum entstehende Fällung ist größtenteils Baryumsulfat, vom Sulfatgehalt des Farbstoffs herrührend. Die Farbenänderung durch Tannin tritt nach v. Georgievics auch bei Wollfärbungen auf, die nach Webers Theorie nicht reagieren sollen.

Reisse[2]) benützt die verschiedene Basizität der Tierfaser als Stützpunkt für die Theorie chemischer Bindung zwischen Farbstoff und Faser. Die Seide ist wesentlich saurer als die Wolle. Dies geht

[1]) v. Georgievics, Chemikerzeitung **26**, 129—131 [1902].
[2]) Reisse, Lehnes Färberzeitung 1894/95, 330—333, 351—352.

aus ihrem Verhalten dem Methylgrün gegenüber hervor. Nach Nietzki[1]) vermag Wolle dieses Farbsalz nicht zu zerlegen, wohl aber Seide. Jedenfalls färbt sich die Seide leichter mit basischen als mit sauren Farbstoffen an, bei der Wolle werden die sauren Farben bevorzugt[2]).

Stark saure Farbstoffe ohne basische Gruppen sollen die basische Wolle, nicht aber die saure Seide anfärben. Dies trifft zu z. B. beim Azofuchsin (Sulfanilsäureazodioxynaphtalin-α-monosulfosäure), Naphtolgelb, Indigokarmin. Farbstoffe, bei welchen der saure Charakter gegen den basischen zurücktritt, färben Wolle und Seide gleichmäßig an. Beispiele sind: Azokarmin, Echtsäureviolett 10B, Patentblau. Farbstoffe, deren Basizität die schwach sauren Eigenschaften überragt, sollten Wolle nur schwach, Seide intensiv färben. Dies ist der Fall bei Rhodamin B und Neuviktoriablau.

Ausnahmen sucht Reisse durch innere Bindung u. s. w. zu erklären. So nimmt er eine solche z. B. beim Säurefuchsin an, das nur auf Wolle zieht, aber auch Seide anfärben sollte.

Nach Friedlaender[3]) sind die Spekulationen Reisses praktisch wenig begründet.

Als ein Beweis für chemische Bindung ist von Nietzki[4]) die Tatsache aufgefaßt worden, daß Farbsäuren mit der Farbe ihrer Salze auf Wolle ziehen; z. B. ist Amidoazobenzoldisulfosäure rot gefärbt, ihre Salze sind aber gelb und sie färbt Wolle gelb an. Nach v. Georgievics[5]) sind jedoch auch verdünnte Lösungen der Säure gelb, und aus konzentrierten Lösungen kann Wolle rot gefärbt werden. Es scheint sich jedoch bei diesem Rotfärben der Wolle um Ueberfärbung zu handeln; wie Rötheli[6]) nachwies, genügt einfaches Spülen mit Wasser, um die gelbe Farbe hervorzurufen.

Die sauren Farbstoffe, sofern sie als Neutralsalze angewendet werden, erleiden eine Spaltung, wenigstens bei den farbsauren Salzen organischer Basen, denn Gnehm und Rötheli fanden am Benzidinsalz des Naphtolgelb S die Base fast quantitativ im Färbebad.

---

[1]) Nietzki, Farbstoffe, 4. Aufl. 1901, S. 4.

[2]) Auch aus den Sättigungsversuchen der Tierfasern mit Basen und Säuren, die von Mills u. Takamine (Journ. Soc. Chem. 1883, 144) unternommen worden sind, geht die saure Natur der Seide hervor.

[3]) Friedlaender, Jahrb. d. Chem. 1895, 527.

[4]) Nietzki, Farbstoffe S. 4.

[5]) v. Georgievics, Mitteil. d. techn. Gewerbemuseums zu Wien, 1894, 219.

[6]) Rötheli, Diss. 40.

Ueber die Farbe der freien Farbsäuren sind lebhafte Auseinandersetzungen entstanden. Es wurde versucht, die Farbänderungen beim Zusatz von Säure als Bildung von Säureadditionsprodukten zu erklären. Besonders Gillet[1]), Prudhomme und Sisley haben in dieser Richtung Versuche angestellt. Die Farbsäure des Orange III ist nach Sisley[2]) rot, ihr Salz ist gelb, sie färbt auf Faser mit gelber Farbe. Prudhomme[3]) behauptet jedoch, daß die Säure auch gelb sei und nur ein rotes Säureadditionsprodukt bildet. Er betont ferner, daß derartige Farbenwechsel immer nur bei Amidoazofarbstoffen, nicht bei Oxyazofarbstoffen auftreten, wodurch die Annahme von Säureadditionsprodukten eine Stütze erfährt. Gillet hat den Kongofarbstoff auf Wolle unter den verschiedensten Bedingungen bei Gegenwart verschiedener Säuren aufgefärbt. Die verschiedenartigen Farbtöne erklärt er durch Bildung verschiedener Salze. Beim Farbsalz binden sich nach ihm die Karboxylgruppen der Wolle an die Hydrazogruppen, die er im Kongo annimmt, wie gleich erörtert werden soll. Bei der freien Farbsäure ist bei Gegenwart von Schwefelsäure Absättigung der Amidogruppen der Wolle, bei Färbung mit der freien Säure allein innere Bindung der Amidogruppen der Wolle mit den Sulfogruppen des Farbstoffs wahrscheinlich.

Gillet[4]) nimmt für die Bindung der sauren Farbstoffe nicht Vereinigung von Farbsäure und basischen Bestandteil der Wolle an, sondern vielmehr Bindung der Karboxylgruppe der Wolle an die schwach basische Hydrazongruppe der Azofarbstoffe. Saure Farbstoffe müssen im sauren Bade gefärbt werden. Die Säure, so meint Gillet, ist notwendig, um die basischen Bestandteile der Wolle abzusättigen. Bei Schwefelsäure bildet sich z. B. ein Sulfat der Wolle. Durch die Behandlung mit Säuren ist die Wolle sauer geworden, ihre basischen Eigenschaften sind geschwächt, so daß Vereinigung mit der schwach basischen Gruppe $-NH-N=$ möglich wird. Gillet faßt also die sauren Farbstoffe als schwach basische auf. Je basischer diese Farbstoffe sind, je weniger saure Gruppen sie enthalten, umso besser sollten sie sich mit dem Sulfat der Wolle vereinigen. So färbt Echtrot E (Naphtionsäure-azo-β-Naphtolmonosulfosäure) schneller als Naphtolrot S (Naphtionsäure-azo-β-Naphtoldisulfosäure) und Ponceau R (Naphtionsäure-azo-β-Naphtoltrisulfosäure). Nimmt man, wie Prud-

[1]) Gillet, Rev. mat. 1900, 187.
[2]) Sisley, Rev. mat. 1900, 113—116.
[3]) Prudhomme, Rev. mat. 1900, 189—192.
[4]) Gillet, Rev. mat. 1899, 3, 157—164; 1900, 307.

homme und andere es tun, Vereinigung der sauren Gruppen der Farbstoffe, hier der Sulfogruppen mit der Wolle an, so müßte diese Vereinigung umso besser vor sich gehen, je mehr Sulfogruppen vorhanden sind. Die Sulfogruppen können nicht die Salzbildung veranlassen. Denn sonst müßte sich z. B. Alizarinrot S sofort mit Wolle vereinigen und wasserechte Färbungen geben. Das gleiche gilt für Säurealizarinblau BB, das zwei Sulfogruppen enthält. Es ist unverständlich, warum Säureüberschuß gegenwärtig sein muß, wenn die Sulfogruppen sich mit den basischen Bestandteilen der Wolle vereinigen.

Die sauren Farbstoffe sind also nach Gillet schwach basisch, es gibt aber auch stark saure Farbstoffe, wie Pikrinsäure und Naphtolgelb, die sich mit den Amidogruppen der Wolle vereinigen. Prudhomme[1]) glaubt nicht, wie Gillet, daß Karboxyl der Wolle und die Imidogruppe der Azofarbstoffe (Chinonstruktur) sich vereinigen. Farbstoffe, die weder Nitro- noch Sulfogruppen, sondern nur Karboxyl enthalten, lassen sich meist nur durch Vermittlung von Metallbeizen auf der Faser befestigen. Die sulfonierten Farbstoffe dagegen gehen ohne weiteres beständige Verbindungen ein, die Sulfogruppen reagieren mit den Imidogruppen der Wolle. Gillets Auffassung der sauren Farbstoffe als schwach basisch kann nicht richtig sein, denn Sisley[2]) hat gezeigt, daß die Farbsäuren der Oxyazofarbstoffe außerordentlich starke Säuren sind, indem sie die Alkalisalze der Mineralsäuren zu zersetzen vermögen; den Farbsäuren die Rolle von Basen der Faser gegenüber zuzuweisen, geht nicht an.

Um Gillets Theorie der „schwach basischen" sauren Azofarbstoffe zu prüfen, hat Brandt[3]) Wolle mit Chromotropsäure (1,8-Dioxy-, Naphtalin-, 3,6-Disulfosäure) unter den verschiedensten Bedingungen ausgefärbt und die Fixierung durch Aufdruck von Diazoverbindungen zur Bildung der charakteristischen Chromotrope geprüft. Es ergab sich für Chromotropsäure das gleiche wie für saure Farbstoffe im allgemeinen: Fixierung findet nur bei einem Ueberschuß an Säure statt. Die Fixierung kann bei der Chromotropsäure wohl nur vermittels der Sulfogruppen geschehen, es ist überhaupt keine Azogruppe vorhanden. Bei den sauren Farbstoffen wird also wohl auch Fixierung nicht durch die Azogruppe, sondern die Sulfogruppen geschehen. Die geringe Waschechtheit der Chromotropfärbungen erklärt Brandt durch die

[1]) Prudhomme, Rev. mat. 1900, 189—192.

[2]) Sisley, Rev. mat. **6**, 89—94 [1902].

[3]) J. Brandt, Rev. mat. **5**, 2 [1901]. R. Hirsch (Chemikerzeitung **13**, 432) konnte β-Naphtolsulfosäure R auf Wolle färben und mit Diazobenzol entwickeln.

Gegenwart zweier freier Hydroxyle, die in den sich ableitenden Azofarbstoffen durch Einführung der Azogruppe teilweise neutralisiert werden.

Nach Vorlaender[1]) muß die Färbung der Tierfaser durch Säurefarbstoffe als Additionsreaktion zwischen Sulfoxyl, Karboxyl bezw. Phenolhydroxyl des Farbstoffs und den basischen Gruppen (Amino-) der Wolle betrachtet werden.

Eine Salzbildung durch Sulfogruppen ist wie von Prudhomme und anderen Forschern auch von Möhlau[2]) beim Diphenylaminorange angenommen worden. Binz und Schroeter[3]) haben zur Prüfung dieser Möglichkeit Färbeversuche mit Azobenzolsulfosäuren durchgeführt. Die p-Azobenzolmonosulfosäure und die mm'-Azobenzoldisulfosäure wurden auf ihr Färbevermögen in neutralem, alkalischen und saurem Bade geprüft. Nur aus saurem Bade ist Färbung der Wolle möglich, die Färbungen sind aber nicht alkaliecht und waschecht. Nach der Auffassung von Binz und Schroeter handelt es sich hier um eine Salzbildung, die durch Alkali rückgängig gemacht wird. Die Salzbildung durch Sulfogruppen spielt nach den Autoren nur eine untergeordnete Rolle bei den Färbevorgängen. Die Hydroxyl- und Amidogruppen wirken aber auch nicht durch Salzbildung. Es kommen struktur-chemische Momente in Betracht. Diejenigen Stoffe färben, die in chinoiden Formen auftreten und sich als Chinone fester, als es durch Salzbildung möglich, mit der Faser vereinigen können. Entsprechend dieser Auffassung färbt p-Oxyazobenzol nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler und alkalischer Lösung. In letzterer kann nun Salzbildung kaum in Frage kommen.

Das analoge Verhalten gewisser basischer Farbstoffe ist oben schon diskutiert worden. v. Georgievics[4]) hat verschiedene Einwände gegen diese Beweisführung erhoben. Er hat p-Azobenzolsulfosäure auch aus neutralem Bade färben können, und ferner beobachtet, daß in sehr stark saurem Bade das Färbevermögen beträchtlich abnimmt. Da nun auch Patentblau V sich, wenn auch nur in geringer Menge, aus neutralem Bade auf die Wollfaser bringen läßt, schließt der Autor hieraus, daß Säurefarbstoffe, welche bloß Sulfogruppen enthalten, in Bezug auf ihr Verhalten beim Färben von Schafwolle keine prinzipiellen Verschiedenheiten zeigen gegenüber jenen Farbstoffen, die auch

[1]) Vorlaender, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 840—843.
[2]) Möhlau, Organ. Farbstoffe 1890, 39.
[3]) A. Binz u. G. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4225—4229 [1902].
[4]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 216—219 [1903].

noch Hydroxylgruppen enthalten. Eine Prüfung einer großen Zahl von Säurefarbstoffen auf ihr Färbevermögen in alkalischem Bade ergab, daß viele Säurefarbstoffe (z. B. Azofuchsin 6 B, Cyanol extra) die Wolle ganz weiß lassen, andere die Wolle in vollen Tönen anfärben (z. B. Orange II, Echtrot ABBA). Die Mehrzahl der Säurefarbstoffe färbt in hellen Tönen an. Bezüglich der Seifenechtheit der Wollfärbungen stellt der Autor fest: Säurefarbstoffe lassen sich durch zweimaliges kochendes Seifen abziehen, nur bei sehr vollen Färbungen von Echtrot A und einigen anderen Farbstoffen sind dreimalige Seifenbäder notwendig.

Binz und Schroeter[1]) haben gegenüber der Kritik von v. Georgievics[2]) darauf hingewiesen, daß sie bei ihren Färbeversuchen mit Azobenzol-p-sulfosäure eine reine säurefreie Wolle verwendet haben, die im neutralen oder alkalischen Bade nicht gefärbt wurde. Die Zephyrgarne des Handels enthalten Schwefelsäure. Die Färbung findet auch bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure noch statt, weil die Azobenzolsulfosäuren starke Säuren sind, die mit der Schwefelsäure in Konkurrenz treten können, wie es Sisley für die Oxyazosulfosäuren nachgewiesen hat. Bei der Azobenzol-p-karbonsäure ist dies nicht mehr der Fall, sie färbt weder im sauren noch alkalischen Bade.

In einer Erwiderung hat v. Georgievics konstatiert, daß zu Färbeversuchen überhaupt kein Zephyrgarn genommen werden dürfe, da dieses von der Bleiche her schweflige Säure enthält. Der Autor hat eine feine La-Platawolle verwendet, übrigens seine Versuche mit einem reinen, noch besonders auf Säurefreiheit geprüften Kammgarn wiederholt und wiederum gefunden, daß im neutralen Bade, wie die Betrachtung der gefärbten Probe im Vergleich mit dem ungefärbten Material lehrt und durch kolorimetrische Bestimmung erhärtet wird, die Azobenzolsulfosäure in merklicher Menge aufgenommen wird.

Binz und Schroeter[3]) haben demgegenüber festgestellt, daß die von v. Georgievics[4]) benutzte Wolle, von der ihnen der Autor eine Probe eingesandt hatte, säurehaltig war, während der von ihnen benutzte Kammzug sich bei der Prüfung mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge und Phenolphtalein als säurefrei erwies. Da nun Auskochen mit Wasser

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3008—3014 [1903].
[2]) v. Georgievics, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3789 [1903].
[3]) Binz u. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 727—730 [1904].
[4]) v. Georgievics, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3787—3790 [1903].

nicht zur Beseitigung der Säurespuren genügt, sind die mit solcher Wolle angestellten quantitativen Versuche von v. Georgievics wertlos.

Die Autoren halten Kolorimeterbestimmungen überhaupt nicht für einwandfrei, zum mindesten nicht bei Wollfärbungen, da beim Kochen der Wolle Wollbestandteile in Lösung gehen und die Nüancen beeinflussen können. Auch Suida[1]) und Knecht[2]) teilen diese Anschauung, während Biltz[3]) und v. Georgievics für die Brauchbarkeit der Methode auch bei Wollfärbungen eintreten.

Nach v. Georgievics sind übrigens kolorimetrische Bestimmungen zur Entscheidung der eben diskutierten Streitfrage gar nicht notwendig, schon der Augenschein zeigt die Aufnahme von Farbstoff aus neutraler Lösung.

Auch die Färbeversuche von Binz und Schroeter vermittels des p-Oxyazobenzol will v. Georgievics nicht gelten lassen. Er behauptet, daß Oxyazobenzol in stark alkalischer Lösung überhaupt nicht färbt; schon durch Spülen mit kaltem Wasser kann die Farbe völlig beseitigt werden. Das p-Oxyazobenzol in normaler Weise gefärbt, liefert Färbungen, die sie durch ein kochendes Seifenbad abziehen lassen. Da sich durch Extrahieren mit Alkohol aus den mit Oxyazobenzol gefärbten Wollsträngen reines Oxyazobenzol isolieren ließ, kann es sich nach v. Georgievics[4]) weder um Salzbildung noch um Kernkondensation handeln.

Ueber die von v. Georgievics betonte mangelnde Wasserechtheit, der mit p-Oxyazobenzol gefärbten Wolle, äußern sich Binz und Schroeter[5]) in ihrer Replik nicht. Dagegen sind sie der Meinung, daß die Extraktion von Oxyazobenzol mit Alkohol aus der gefärbten Wolle nichts gegen die Annahme einer chemischen Verbindung beweist. Wenn z. B. die Verbindung zwischen Faser und Farbstoff eine chinhydronartige Addition des Fasermoleküls mit der chinoiden Form des Farbstoffmoleküls ist, so könnte eine derartige Kondensation durch siedenden Alkohol rückläufig gemacht werden. Nach einer Erwiderung von v. Georgievics[6]) läßt sich p-Oxyazobenzol nicht nur durch

[1]) Suida, Wiener Monatsh. **25**, 1107 [1904].

[2]) Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3479 [1904]; vergl. ferner Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1549 [1903].

[3]) Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2965 [1905].

[4]) v. Georgievics, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 216—219 [1903].

[5]) Binz u. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3008—3014 [1903].

[6]) v. Georgievics, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 254; Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3787—3790 [1903].

Alkohol, sondern auch durch Benzol von der Faser abziehen. Eine Zerlegung der Verbindung von Wollsubstanz und p-Oxyazobenzol dürfte sich wohl durch Benzol nicht erreichen lassen. Binz und Schroeter[1]) weisen jedoch durch zahlreiche Literaturangaben nach, daß auch Chinhydrone durch Benzol zerfallen können.

Aus dieser absichtlich in voller Breite mitgeteilten Diskussion geht hervor, welch wichtige Rolle einmal die exakte Bestimmung des Farbstoffs in Lösung spielt, dann ferner, daß die Ergebnisse einzelner Forscher sich schwer vergleichen lassen, weil über den Begriff der Echtheit einer Färbung keine Uebereinstimmung herrscht.

Die Schlußfolgerungen von Binz und Schroeter[2]) haben durch Rupe und dessen Mitarbeiter bei dem Studium der sogenannten Methinammoniumfarbstoffe Bestätigung erfahren. Stets hat sich ergeben, daß bei m-Stellung der auxochromen Gruppen der Farbcharakter nicht hervortritt, daß also die Möglichkeit chinoider Gruppierung eine Rolle spielt.

Einen schwerwiegenden Einwand bilden jedoch Färbeversuche, die Prager[3]) vergleichsweise mit p- und m-Oxyazobenzol vorgenommen hat. Das m-Oxyazobenzol verhält sich der Wolle gegenüber als Farbstoff. Wie beim p-Oxyazobenzol wird die Farbstoffaufnahme durch Zusatz von Schwefelsäure zum Bade günstig, durch Zusatz von Alkali ungünstig beeinflußt, letzteres aber in geringerem Maße als beim p-Oxyazobenzol. Die relative Affinität für m- und p-Oxyazobenzol ist ungefähr die gleiche. Für die Annahme, daß das Zustandekommen einer substantiven Wollfärbung auf einer chinhydronartigen Vereinigung zwischen Farbstoff und Fasersubstanz beruhe, bietet das Verhalten des m-Oxyazobenzols keine Stütze. Zu berücksichtigen bleibt immer, daß Färbeversuche in wäßrig-alkoholischer Lösung überhaupt nicht normalen Bedingungen entsprechen, ein Bedenken, das man allerdings auch gegen die Versuche von Binz und Schroeter geltend machen muß.

Von den sauren Farbstoffen ist die Pikrinsäure in ähnlicher Weise wie das Fuchsin bei den Versuchen mit „künstlicher Faser“ verwendet worden. Sisley[4]) hat vergleichend das Verhalten dieser Säure in wäßriger Lösung zu Toluol, Amylalkohol und Seide untersucht. Interessant ist, daß sich aus verdünnten wäßrigen Lö-

[1]) Binz u. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 728—730 [1904].
[2]) Binz u. Schroeter, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 421 [1906].
[3]) Prager, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 177—179 [1904].
[4]) Sisley, Rev. mat. **6**, 89—94 [1902].

sungen (0,1 per Liter), überhaupt keine Pikrinsäure mit Toluol extrahieren läßt; umgekehrt kann man einer Toluollösung sämtliche Pikrinsäure entziehen, wenn man so viel Wasser hinzufügt, daß die Endkonzentration der wäßrigen Lösung geringer ist als 0,1 per Liter. Gleiches wurde gefunden für Pikrinsäure, Wasser, Aether; Pikrinsäure, Wasser, Amylalkohol. Das gleiche Verhalten zeigen aber auch gewisse Farbsäuren, z. B. die des Kristallponceau, Orange II, Chrysoins, des Karminblau, Patentblau superfein.

Dieses Verhalten steht aber im scheinbaren Widerspruch mit der Praxis der Färberei. Denn bei gewissen Verdünnungen findet, entgegen den Anschauungen von Witt, nicht mehr Teilung des Farbstoffs zwischen Faser und Lösungsmittel statt, sondern völlige Extraktion des Farbstoffs durch die Faser. Dieses Phänomen tritt aber nur beim Ausfärben in Gegenwart von Säuren auf. Der Säurezusatz ist nach den Anhängern der Salzbildungstheorie nötig, um die Farbsäure aus dem Farbsalz freizumachen, da die schwach basischen Eigenschaften der Faser nicht ausreichen, um das Natriumsalz zu zersetzen. Knecht[1]) hat aber gezeigt, daß beim Kristallponceau die theoretisch nötige Säuremenge kaum etwas an dem Färbeeffekt, der mit dem Natriumsalz erhalten werden kann, ändert, erst ein Ueberschuß an Säure erschöpft das Bad. Gleiches hat Sisley mit Seyewetz an den Farbsäuren der Triphenylmethanreihe gezeigt, A. W. Hallit am Scharlach 2 R und Orange G. Da nun die Wollfaser begierig Säure aufnimmt, ihr Säurecharakter verstärkt wird, ist es schwer verständlich, warum, je mehr der saure Charakter eines Farbstoffes ausgesprochen ist, man umsomehr Säure dem Färbebade zufügen muß, um gesättigte Nüancen zu erhalten.

Sisley hat nun Seide in Berührung mit wäßriger Farbstofflösung (Pikrinsäure) mit und ohne Säure mit der Einwirkung von Lösungsmitteln auf solche Farbstofflösungen verglichen. Die Stoffe verhalten sich durchaus ähnlich. Nur ist zu berücksichtigen, daß Seide bemerkenswerte Mengen Säure aufnimmt, während dies neutrale Lösungsmittel nur in Spuren tun. Nach Stepanor wechselt aber diese Absorption bei Wolle mit der Konzentration, kann also nicht als das Ergebnis der Salzbildung durch basische Gruppen angesehen werden. Zusatz von Salzen wirkt in gleichem Sinne wie Zugabe von Säure; man darf jedoch nicht ihre Wirkung

[1]) Knecht, Soc. Dy. Col. 1888, 107.

allein der Verminderung der Löslichkeit durch diese Körper zuschreiben.

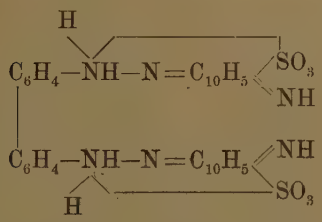
Die Säure hat vorwiegend den Zweck, den Farbstoff weniger löslich in Wasser zu machen. Eine schwach angesäuerte Lösung von Cochenillescharlach 4 R gibt erst dann die Farbsäure an heißen Amylalkohol ab, wenn ein Ueberschuß an Säure zugefügt wird.

Jedenfalls handelt es sich um einfache Lösevorgänge. Die Farbsäure des Orange III ist rot, sie färbt Seide und Amylalkohol orangefarben. Von Gillet wird behauptet, daß es sich bei dem Orange III um ein Additionsprodukt von Säure und Farbstoff handelt, wie ein solches z. B. von Schimansky[1]) für Kongo nachgewiesen ist. Säure wie Salz des Orange III sind gelb, das rote Additionsprodukt wird eben durch Amylalkohol gerade so zersetzt wie durch Seide. Diese Farbenwechsel treten, wie betont werden muß, nur bei Amidoazo-, nicht bei Oxyazofarbstoffen auf, wodurch die Annahme von Säureadditionsprodukten eine Stütze erfährt.

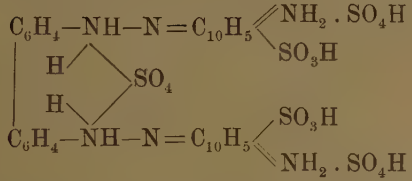
Sisleys Beobachtung, daß die rote Farbsäure des Orange III mit orangegelber Farbe in Amylalkohol übergeht, hat Gillet[2]) veranlaßt, die Untersuchungsergebnisse einer großen Zahl von Farbsäuren im Verhalten gegen Amylalkohol zu veröffentlichen. Bei den mehrsäurigen Salzen der basischen Farbstoffe findet eine hydrolytische Spaltung statt; analog den Beobachtungen von Krafft für fettsaure Salze ist Amylalkohol auch hier im stande, Spaltprodukte aufzunehmen. Bei den schwach basischen Farbstoffen hat man es mit Säureadditionsprodukten der Farbsäuren zu tun, die nur in Gegenwart überschüssiger Säure existieren.

Der Dissoziationsgrad ist abhängig von der Zahl und Stellung der basischen Gruppen. Bei dem Kongorot, Benzopurpurin 4 B und 10 B ist die hydrolytische Spaltung in Gegenwart überschüssiger Säure nicht stark genug, als daß der Amylalkohol die Farbsäure dem Einfluß der Mineralsäure entziehen könnte. Beim Benzopurpurin B (1,6) und Deltapurpurin 7 B (1,7) ist die hydrolytische Spaltung größer, der Amylalkohol kann daher die Farbsäure leicht entziehen. Aus dem Farbenwechsel, der bei Behandlung mit Amyl- und Aethylalkohol zu beobachten ist, schließt Gillet auf intramolekulare Sättigung. So unterscheidet er z. B. beim Kongorot Natronsalz von orangeroter Farbe; freie Säure von violetter Farbe. Inneres Salz der Farbsäure

[1]) Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien **10**, 39 [1900].
[2]) Gillet, Rev. mat. 1900, 184.



orangerot; ferner Sulfat, bezw. Chlorhydrat der Farbsäure reinblau, z. B.



Die von Sisley beobachteten Reaktionen sind also rein chemischer Natur und begründet in der dissoziierenden Wirkung des Wassers. Da Gillet Additionsprodukte der „schwach basischen" Farbstoffe hat nachweisen können, erscheint ihm der Beweis erbracht, daß sie die Atomgruppierung —NH—N= enthalten. Die von Armstrong und Nietzki erdachte Hypothese chinoider Konstitution aller Farbstoffe erscheint ihm auch für die Azofarbstoffe gerechtfertigt.

Gillet[1]) und Prudhomme[2]) haben analog den bei den basischen Farbstoffen erwähnten Versuchen auch „künstliche Faser", z. B. Naphtylamin, Acetanilid in Amylalkohol, sauren Farbstoffen gegenüber geprüft, die Analogien sind aber so gewaltsam und unvollkommen, daß es überflüssig erscheint, hier darauf näher einzugehen.

Als künstliche Faser kann man wohl auch das Diphenylamin bezeichnen, das Walker und Appleyard[3]) in Verbindung mit Pikrinsäure anwandten, um die Zulässigkeit der chemischen Färbetheorie zu prüfen. Das Diphenylammoniumpikrat läßt sich durch Wasser völlig zersetzen: die Pikrinsäure wird ausgewaschen. Nach dem Gesetz der Massenwirkung müßte bei rein chemischer Bindung die Gleichgewichtskonzentration bei jeder gegebenen Temperatur unabhängig von der Menge der Ingredienzen konstant sein. Beim Färben von Diphenylamin und Pikrinsäure trifft das zu, bei wirklichen Färbe-

[1]) Gillet, Rev. mat. 1900, 305—307.
[2]) Prudhomme, Rev. mat. 1900, 189.
[3]) Soc. **69**, 1341.

vorgängen nicht. Diese werden also wohl nicht chemischer Natur sein.

Substantive Farben, die ja weiter nichts sind als saure Farbstoffe mit der spezifischen Eigenschaft, Baumwolle direkt zu färben, ziehen auf Wolle zuweilen in anderer Nüance als auf Baumwolle, z. B. Diaminblau 3 R auf Wolle und Seide rotviolett, auf Baumwolle blau. Chemische Wirkungen kommen nach Justin-Mueller[1]) nicht in Frage, denn die mit Albumin präparierte Baumwolle wird in der Nüance der nicht präparierten gefärbt. Reduzierende Eigenschaften der Wolle ebensowenig oxydierte Wolle zeigt gleiche Nüance; auch wird Baumwolle bei Gegenwart schwacher Reduktionsmittel, wie Glyzerin, doch blau. Die Farblösung sieht rotviolett aus, färbt Baumwolle zunächst rotviolett an, die Baumwolle wird erst nach und nach blau. Durch Trocknen im Exsiccator wird auch die Baumwolle rotviolett. Wolle wird noch röter durch Trocknen. Auf ihr befindet sich der Farbstoff in Form eines anderen Hydrates.

Die quantitative Aufnahme von sauren Farbstoffen aus wäßriger Lösung ist wohl zuerst von v. Georgievics[2]) am indigodisulfosauren Natrium auf Seide untersucht worden. Der Autor hat diesen Indigkarmin gewählt, obwohl er einen typischen Säurefarbstoff nicht darstellt, weil hier ein Fall von reversibler Färbung vorliegt; die Verteilung von Farbstoff im Bad und Faser hat sich also ziemlich einfach gestaltet, da ein völliges Abkochen mit Wasser möglich ist. Die Bestimmungen der im Farbbade verbliebenen und der abgekochten Farbstoffmengen wurde kolorimetrisch vorgenommen. Ein Zusatz von Schwefelsäure war nötig, da sonst das Färben mit Indigkarmin nur unvollkommen vor sich geht. Es stellte sich heraus, daß eine Vermehrung der Schwefelsäuremenge eine stärkere Farbstoffaufnahme zur Folge hat. Bei weiterem Zusatz von Säure sinkt allerdings die Menge des fixierten Farbstoffs. Der Autor ist der Meinung, daß die stärkere Farbstoffaufnahme durch die Schwerlöslichkeit der Farbstoffsäure in schwefelsäurehaltigem Wasser bedingt ist. Die Farbstoffsäure wird ausgesalzen, geradeso wie Kochsalz beim Färben der Baumwolle mit Kongorot wirkt. Die Abnahme der Farbstoffmenge bei weiterem Säurezusatz erklärt v. Georgievics durch die Fixierung von Schwefelsäure durch Seide bei gewisser Konzentration, je mehr Säure von der

---

[1]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 365 [1903].

[2]) v. Georgievics, Wiener Monatsh. 15, 705—717 [1906]; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 253—257 [1903].

Faser fixiert ist, umso weniger Farbstoffsäure kann aufgenommen werden.

Aus der anfänglichen Vermehrung der Farbstoffaufnahme bei Erhöhung des Schwefelsäurezusatzes folgert v. Georgievics, daß eine chemische Bindung der Farbstoffsäure mit der Faser nicht wohl habe stattfinden können, da Schwefelsäure ungleich stärker als Indigodisulfosäure, ihr Ueberschuß also der Bildung einer salzartigen Verbindung der Seidensubstanz mit der Farbstoffsäure nicht günstig sei. Das Gleiche gilt nach dem Autor von allen Säurefarbstoffen, die alle in saurem Bade gefärbt werden und dann nicht in chemischer Bindung mit der Faser sein können.

Bezüglich der Verteilung des Farbstoffes auf Faser und Flotte ergab sich, daß der Teilungskoeffizient $\frac{Cs}{Cw}$ mit der Konzentration regelmäßig fällt; es wird aus verdünnten Indigkarminlösungen relativ mehr Farbstoff als aus konzentrierten aufgenommen. Dagegen ist der Wert $\frac{\sqrt{Cw}}{Cs}$ für lichte Färbungen konstant. Es kann daher der Schluß gezogen werden, „daß der von der Seide aufgenommene Farbstoff eine andere Molekularkonstitution als in wäßriger Lösung besitzen muß". Die Seide nimmt einfachere Farbstoffmoleküle auf, während dem im Farbbad enthaltenen Farbstoff zum größten Teil die doppelte Molekulargröße zukommen muß. Mit steigender Konzentration nimmt der Wert $\frac{\sqrt{Cw}}{Cs}$ zu; in diesem Falle scheinen noch komplexere Farbstoffmoleküle im Farbbad enthalten zu sein.

Gesetzmäßigkeiten hat v. Georgievics[1]) nicht nur beim Indigkarmin, sondern auch bei Patentblau, Cyanin B und 6 Azofarbstoffen (Monosulfosäuren des α-Naphtylamins mit β-Naphtol) feststellen können. Diese letztgenannten gehorchen dem Henryschen Gesetz, sie müssen sich also in Farbflotte wie in Faser in demselben chemischen Zustande als freie Farbsäuren finden. Da der Teilungskoeffizient ziemlich konstant ist, haben Farbstoffe in der Faser und in der Flotte gleiche Molekularkonstitution. Bei Patentblau N muß in der Formel $\frac{\sqrt[x]{C\text{-Flotte}}}{C\text{-Faser}}$ $x = 1$, bei Cyanin B $x = 2$ gesetzt werden. Die Verschiedenheit des Wertes deutet darauf hin, daß die verschiedenen Farbstoffe von den Fasern mit ungleicher Molekulargröße aufgenommen werden. Vielleicht ist

[1]) v. Georgievics u. Springer, Lehnes Färberzeitung 1901, 11.

auch der Teilungskoeffizient abhängig von der Natur der gefärbten Faser. Der Farbstoff würde dann in jeder dieser Fasern eine andere Molekularkonstitution besitzen. Die verschieden große Echtheit ein und desselben Farbstoffes auf verschiedenen Fasern würde sich auf diese Weise erklären lassen.

G. C. Schmidt[1]) hat Eosin- und Malachitgrünfärbungen auf Seide untersucht, jedoch nach v. Georgievics auf die große Veränderlichkeit der Eosinfärbungen keine Rücksicht genommen. Er hat auch nicht im sauren Bade gefärbt, obwohl Eosin nicht als Salz, sondern in freier Form von der Faser aufgenommen wird. Bei Malachitgrünfärbungen auf Seide muß der Chlorzinkgehalt des Farbstoffes sowie der Umstand, daß basische Farben ein Adhäsionsvermögen für Glas besitzen, berücksichtigt werden.

Wenn der Verteilungssatz wie für verdünnte Lösungen auch für helle Färbungen der Seide mit Indigodisulfosäure Gültigkeit hat, so gewinnt die Wittsche Theorie nach v. Georgievics eine experimentelle Stütze. Aber da Zustandekommen und Verhalten der Färbungen ein durchaus verschiedenes von dem der Lösungen ist, hält v. Georgievics eine Identifizierung der Begriffe „Färbung“ und „Lösung“ nicht für gerechtfertigt. So wird die Wolle nur bei Kochhitze gut gefärbt, und doch zieht heißes Wasser besser ab als kaltes, das doch kalt ein besseres Lösungsmittel für den Farbstoff als Wolle sein sollte. Jedoch ist die Farbstoffaufnahme bei Siedhitze durchaus nicht immer größer als bei niederer Temperatur; die Flotten werden manchmal viel besser ausgezogen, wenn die Faser mit der Flotte erkaltet. Der Färbeprozeß ist daher als Oberflächenwirkung aufzufassen, für die der von du Bois-Reymond herrührende Ausdruck Adsorption geeignet ist.

Die Versuche von v. Georgievics[2]) haben durch eine Untersuchung von Walker und Appleyard[3]), Ergänzung und Modifikation erfahren. Die Autoren haben die quantitative Aufnahme saurer Farbstoffe aus wäßriger Lösung durch Wolle an der Pikrinsäure studiert. Auch Pikrinsäure kann infolge ihrer geradezu abnorm schlechten Echtheitseigenschaften nicht als typischer Vertreter der Säurefarbstoffe gelten, sie sollte bei ihrem vielfach anormalen Verhalten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 60 [1894].

[2]) v. Georgievics u. E. Löwy, Wiener Monatsh. **15**, 705—717, [1894]; **16**, 345—355, [1895].

[3]) Appleyard u. Walker, Journ. of the chem. society **69**, 1334 [1896].

nicht so häufig für quantitative Färbeversuche gewählt werden, wie es geschehen ist.

Ist s die Konzentration in der Seide, w die der Farbstofflösung, so ergibt die Gleichung $\frac{s}{\sqrt[n]{w}} = \text{konst.}$ Nach der Theorie der starren Lösung interpretiert, sagt diese Gleichung aus, daß das Molekulargewicht der Pikrinsäure in Wasser das n-fache des Molekulargewichtes der Pikrinsäure in Seide beträgt. Nun ist aber unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit der Pikrinsäure das Molekulargewicht sicherlich nicht größer, als $C_6H_2(NO_2)_3OH$, sondern vielmehr kleiner. Aus den Ergebnissen der Versuche berechnet sich aber n zu 2,7. Dieser Befund spricht gegen die Theorie der starren Lösung, eher für einen Absorptionsvorgang.

Die Verhältnisse sind bei der Pikrinsäure übrigens recht verwickelt. Die Autoren fanden, daß Seide aus einer Benzollösung der Pikrinsäure Farbstoff nicht aufnimmt. Dies könnte auf eine Bindung zwischen Pikrinsäure und Benzol gedeutet werden, aber Benzol, auch Tetrachlorkohlenstoff, vermag Pikrinsäure auch nicht aus Seide auszuziehen, auch nicht, wenn man durch Trocknung der gefärbten Seide bei 100° dafür sorgt, daß kein hygroskopisches Wasser da ist, das die Benetzung mit Benzol hätte hindern können. Rosanilin in Benzol gelöst, färbt aber Seide an. Die Autoren betonen, daß Pikrinsäure in Alkohol und Wasser dissoziiert ist, in Benzol nicht. Es scheint also die Dissoziation eine Rolle zu spielen. In einer Lösung von Pikrinsäure sind negative Ionen gleich zahlreich wie in einer Natriumpikratlösung. Das Färbevermögen ersterer Lösung ist aber wesentlich stärker. Es müssen also die Wasserstoffionen bei der Färbung eine Rolle spielen. Dies wird bestätigt durch Versuche mit Benzoësäure. Diese wird von Seide aufgenommen; bei Gegenwart von Calciumbenzoat[1]), aber in beträchtlich geringerem Grade. Nun weiß man, daß der Zusatz eines Salzes der Benzoësäure deren Dissoziation auf Null zurückdrängt. Der Dissoziationszustand muß also nach Walker und Appleyard eine große Rolle spielen. Ein roher Parallelismus besteht zwischen der Dissoziation der Stärke der Säure und dem Grade der Absorption, wenn man die aliphatischen Säuren von den aromatischen gesondert betrachtet.

Wie spätere Untersuchungen[2]) ergeben haben, spielt jedoch

[1]) Alkalibenzoat wirkt nicht analog.

[2]) Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. a. a. O.

die Dissoziation nicht die Rolle, die man ihr zuschreiben wollte. Letzteres ist besonders von Vignon[1]) und Rosenstiehl[2]) geschehen. Die Experimentaluntersuchungen Vignons sollen an geeigneter Stelle Erwähnung finden.

Das eigenartige Verhalten der Pikrinsäurefärbungen gegen Benzol wird von Binz und Schroeter[3]) als ein Beweis für chemische Bindung von Farbstoff an die Faser angesehen. Die Beständigkeit der Pikrinsäurefärbungen gegen Benzol ist umso auffallender, als, wie die Existenz des Benzolpikrats beweist, Benzol zur Pikrinsäure besondere Affinität hat. Sommerhoff[4]) hat auf die eigenartigen Molekularverbindungen zwischen Trinitrobenzol und Derivaten und Aminen aufmerksam gemacht. Pikrylchlorid färbt z. B. Wolle und Seide orangefarben an. Es kann sich nicht um Pikrinsäurefärbung handeln, die sich hätte in wäßriger Lösung bilden können, denn Pikrinsäure färbt gelb. Da Wolle und Seide Aminogruppen haben, ist chemische Bindung denkbar. Pikrinsäure erzeugt nach v. Georgievics[5]) unter sonst gleichen Bedingungen heiß oder kalt auf Wolle gefärbt verschiedene Nüancen. Möglicherweise existieren zwei Formen der Pikrinsäure, wofür spricht, daß durch Liegen an der Luft dunkel gefärbtes Pikrinsäurepulver in kaltem Benzol fast unlöslich ist und einen höheren Schmelzpunkt als normale Pikrinsäure besitzt.

Nach der Schützenbergschen Eiweißformel, die vier Karboxyle enthält, würde bei der Annahme einer ähnlichen Konstitution für die Wolle 1 Molekül dieser 4 Moleküle Fuchsin fixieren können. Besonders von Knecht[6]) ist der experimentelle Nachweis, daß sich Farbstoffe auf der Faser in bestimmten Molekularproportionen fixieren, versucht worden. Wird die Wolle mit einem großen Ueberschuß gewisser Farbstoffe (Pikrinsäure und Naphtolgelb S) gefärbt, so ergeben sich in der Tat Gesetzmäßigkeiten. Die sauren Farbstoffe werden im Verhältnis ihrer Molekulargewichte aufgenommen. Gegen diesen Beweis von Knecht ist durch v. Perger[7]) geltend gemacht worden, daß die

---

[1]) Vignon, Mulhouse **63**, 407 [1903].

[2]) Rosenstiehl, Mulhouse **63**, 414 [1903].

[3]) Binz u. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 730 [1904].

[4]) E. O. Sommerhoff, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 209; **5**, 270 [1906].

[5]) v. Georgievics, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1536.

[6]) Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3479—3484 [1904]; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 138, 359.

[7]) v. Perger, Lehnes Färberzeitung 1891, 1 u. 343.

Fasern überfärbt seien, der Farbstoff nicht genügend fixiert und reibecht sei. Die v. Pergerschen Versuche sind nach Rötheli[1]) in zu hoher Konzentration angestellt worden. Von Justin-Mueller[2]) wurden die Analysenmethoden Knechts (Fällung mit Nachtblaubase, Kolorimetrie) bemängelt. Knecht hat infolgedessen seine Versuche wiederholt. Er konnte durch Titration mit Titantrichlorid den Farbstoffgehalt der Lösungen mit aller Schärfe bestimmen. Wieder fand sich die Gesetzmäßigkeit bei einer Reihe von zehn Farbstoffen (Kristallponceau, Orange II u. a. m.) bestätigt. Auch die Wasser- und Reibechtheit seiner Färbungen behauptet Knecht auf das entschiedenste.

Rosenstiehl[3]) brachte einen sehr hübschen Vergleich, der lehrt, daß bei chemischer Bindung der Nachweis der Aufnahme des einen Komponenten in Molekularproportionen unmöglich sein kann. Bei der Schwärzung eines Silberstückes durch schweflige Emanationen handelt es sich gewiß um eine chemische Verbindung, obwohl der Versuch der Analyse, infolge des großen Ueberschusses an Silber, eine Verbindung in molekularen Verhältnissen nicht anzeigen wird. Nur eine dünne Schicht hat chemisch reagiert. So bildet der Farbstoff eine dünne Schicht chemischer Verbindung auf oder in der Faser, nicht die Gesamtmasse der Faser reagiert, sonst würden wohl auch die physikalischen Eigenschaften der Faser, ihre Festigkeit, Elastizität u. s. w. leiden. Ebenso wesentlich wie die chemische Bindung selbst ist aber das Adhärieren der dünnen Schicht an der Unterlage, denn darauf beruht die Reibechtheit der Färbung. Sowohl chemische wie mechanische Prozesse finden also statt. Es gibt Fälle, in denen nur die Adhäsion eine Rolle spielt, wie beim Manganbister auf Baumwolle.

Schon in den vorhergehenden Erörterungen ist mehrfach die wichtige Rolle des bei der Färberei üblichen Säurezusatzes erwähnt worden. Nach Knecht[4]) genügt nicht die Säuremenge, welche notwendig ist, die Farbsäure frei zu machen. Denn die Säurefarbstoffe färben im neutralen Bade überhaupt kaum an, die freien Farbsäuren färben etwas besser, erschöpfen aber das Bad nicht, erst ein weiterer Zusatz von Säure bewirkt Ausziehen der Farbbäder. Wird Wolle mit Schwefelsäure behandelt und mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktion gewaschen, so färbt sie sich im neutralen

[1]) Rötheli, Diss. S. 37.

[2]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 4, 15; 4, 256, 500 [1905].

[3]) Rosenstiehl, Mulhouse 63, 411—417 [1893].

[4]) Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3483 [1904].

Bade mit sauren Farbstoffen in tieferen Nüancen an, als wenn man, wie üblich, in Gegenwart von Schwefelsäure färbt. Schwefelsäure kann in ihrer Wirkung auch von Sulfosäuren, z. B. Benzolsulfosäure, ersetzt werden. Behandlung mit Soda vor dem Färben läßt diese Wirkung der Schwefelsäure verschwinden. Gelmo und Suida[1]) haben neuerdings nachgewiesen, daß die Schwefelsäure wohl nur zur Absättigung basischer Verunreinigungen (Metalloxyde) der Wolle, wie sie durch den Entschweiß- und Waschprozeß in die Wolle gelangen, bezw. darin bleiben, erforderlich ist. Denn völlig reine Wolle färbt sich satt mit der Farbsäure von Kristallponceau und die Farbtiefe nimmt bei weiterem Säurezusatz zum Färbebade nicht mehr zu.

Dem Färbebade wird außer Säure meist noch Glaubersalz zugefügt. Für die Wirkung des Säure- und Salzzusatzes bei der Wollfärberei ist angeführt worden die Temperaturerhöhung, die das Bad durch den Salzzusatz erfährt, und die dem Egalisieren günstig sei. Ferner die Abscheidung des Farbstoffes als fein verteilten Niederschlag. Es ist jedoch nach Hallitt[2]) nicht einzusehen, wieso diese Abscheidung gleichmäßiges Färben begünstigen soll, ferner sind solche Abscheidungen bei den üblichen Konzentrationsverhältnissen nicht sichtbar, endlich zieht gerade ein Salzbad Farbe von der Faser herunter. Nach der verbreitetsten Anschauung entsteht aus Glaubersalz und Schwefelsäure ein Bisulfat. Dieses verzögert die durch Säure begünstigte Verbindung des Farbstoffes mit der Faser, so daß gleichmäßigere Nüancen erzielt werden. Nach Hallitt ist aber die Salzmenge, die man bei schlecht egalisierenden Farben anwendet, beträchtlich größer, als zur Bildung von Bisulfat nötig. Das Sulfat hat vielmehr den Zweck, Farbstoff, der sich an einzelnen Stellen in dunklen Tönen fixiert hat, wieder abzuziehen, während an den heller gefärbten Stellen der Faser Farbstoff abgelagert wird, so daß schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Das Färben mit sauren Farben ist also folgendermaßen zu erklären. Der saure Farbstoff ist ein Natronsalz, welches durch den Säurezusatz zersetzt wird. Die Base Natron verteilt sich nunmehr zwischen Farbsäure und Schwefelsäure. Wird Wolle in das Bad eingeführt, so werden Farbsäure und Schwefelsäure teilweise neutralisiert oder absorbiert. Die Farbsäure, die in größerem Ueberschuß vorhanden, wird stärker absorbiert, das Gleichgewicht wird gestört, die Schwefelsäure macht neue Mengen Farbsäure aus dem

[1]) Gelmo u. Suida, Wiener Monatsh. 1905, 855—878.

[2]) A. W. Hallitt, Dy. Col. 1899, 30; Rev. mat. 1899, 164; vergl. Knecht, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 4, 138 [1905].

Farbsalz frei, Farbsäure wird absorbiert und das Spiel wiederholt sich bis zur eventuellen völligen Erschöpfung des Bades. Diejenigen Farbstoffe, welche gut egalisieren und die Bäder schlecht ausziehen, sind stark sauer. Sie widerstehen daher der Schwefelsäure länger. Die verschiedenen Säuren verhalten sich übrigens verschieden. Die starke Salzsäure egalisiert schlecht, zieht die Bäder gut aus. Bei der Essigsäure ist es gerade umgekehrt. Die Eigenschaft einer Säure, egale Färbungen zu veranlassen, ist umgekehrt proportional ihrer Stärke. Die Schwefelsäure nimmt eine Ausnahmestellung ein, weil sie von der Wolle in besonders hohem Grade absorbiert wird. Das Glaubersalz entsteht bei der Zersetzung des Farbsalzes durch Schwefelsäure; indem es sich im Bade anhäuft, verzögert es die Zersetzung des Farbsalzes und damit den Färbevorgang. Hinzu kommt die lösende Wirkung des Glaubersalzes auf die auf der Wolle befindliche Farbe. Die Schwefelsäure präpariert gewissermaßen die Wolle für den Farbstoff.

Die Darlegung der Hallittschen Theorie in der Society of chemical industry hat eine interessante Diskussion hervorgerufen, aus der noch hier vermerkt werden soll, daß nach Marchlewski[1]) diejenigen Farbstoffe am besten egalisieren, welche die größte Leitfähigkeit besitzen.

Die Frage nach der Wirkung der Schwefelsäure hat weitere interessante Erörterungen hervorgerufen. Nach Binz soll sie einmal die Farbsäure aus dem Farbsalz frei machen, dann aber auch die Hydrolyse des Keratins befördern; eine Anschauung, die, wie noch darzulegen sein wird, Gelmo und Suida durch Experimentalarbeiten gestützt haben. Färbt man nach Binz[2]) Pikrinsäure auf Wolle einmal mit, einmal ohne Schwefelsäure, so ist diejenige Färbung wasserechter, welche mit Schwefelsäure gefärbt wurde. In diesem Spezialfall kommt der Schwefelsäure überhaupt nicht die Aufgabe zu, das Farbsalz zu zersetzen.

Justin-Mueller[3]) möchte, offenbar angeregt durch noch zu erwähnende Spekulationen von Zacharias, das Auffärben saurer Farben durch die Kolloidalnatur der Fasern erklären. Die Fasern nehmen Wasser auf, gehen mit gewissen Flüssigkeiten wie konzentrierte Säuren und Alkalien in den Gelzustand über. Durch das Dämpfen beim Fixieren direkter Druckfarben auf Wolle wird auch ein Quellen

[1]) Marchlewski, vergl. Rev. mat. color. 1899, 164.
[2]) A. Binz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 271 [1904].
[3]) E. Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 251—52 [1904].

der Faser herbeigeführt und dadurch die Absorption begünstigt[1]). Man kann Ponceau ohne Säurezusatz nur sehr schlecht auffärben, wohl aber ohne Säuren aufdrucken. Die Rolle der Säure im Färbebade scheint es zu sein, die Wolle in einen dem Gel nahen Zustand überzuführen.

Binz[2]) hat dieser Anschauung entgegengehalten, daß z. B. Gänsefedern, die wie Wolle aus Keratin bestehen, erst nach 3stündigem Erhitzen mit 33 % Schwefelsäure nach Leyer und Köller aufquellen. Es ist nicht anzunehmen, daß die ungleich verdünntere Säure des Färbebades eine Gelatinierung hervorrufen kann. Das Glaubersalz im Färbebade, da es Farbstoffe wieder zum Teil von der Wolle abzieht, müßte also die Quellung rückgängig machen.

Nach Justin-Mueller[3]) bindet Glaubersalz Schwefelsäure zu Bisulfat, dieses wirkt weniger energisch als Schwefelsäure und ruft einen dem Gel weniger nahen Zustand hervor. Binz entgegnete darauf, daß Neutralsalze wie Glaubersalz, aber Färbungen von sauren Wollfarbstoffen, z. B. Echtrot B abzuziehen vermögen. Da Knecht[4]) nachgewiesen hat, daß Farbstoffe dieses Typus in molekularen Verhältnissen von Wolle aufgenommen werden, ist der Gleichgewichtszustand folgender: Wolle—Farbsäure + Na_2SO_4 $\rightleftarrows$ Wolle—Schwefelsäure + Natriumsalz der Farbsäure. Das Austreiben von Schwefelsäure aus dem Glaubersalz durch die starken Farbsäuren ist nach Sisley[5]) wohl möglich.

Nach Justin-Mueller[6]) wird in einem Bade, das mit Ammoniak beschickt ist, Echtrot B noch weit besser abgezogen, als mit Glaubersalz. Hierdurch wird die Binzsche Erklärung des Gleichgewichtszustandes — nach Justin-Mueller — hinfällig. Nach der Ansicht dieses Autors spielt das Säureion $NaHSO_4$ im Färbebad eine Rolle, es wird von der Wolle absorbiert, führt diese in einen dem Gel nahen Zustand über. Die absorbierte Säure wird hartnäckig festgehalten, von Wasser nur wenig abgezogen, jedoch mehr, wenn dieses Stoffe enthält, die, wie Glaubersalz oder Alkali, Säure zu binden im

---

[1]) Die Wirkung feuchten Dämpfens, wohl zuerst von Wilhelm beobachtet. Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 55 [1905].

[2]) Binz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 271 [1904]; **3**, 416 [1904].

[3]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 308 [1904].

[4]) Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3479 [1904].

[5]) Sisley, Bull. [3] **25**, 862 [1901].

[6]) Binz, Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie **4**, 14—16 [1905].

stande sind. Nach Knecht[1]) ist das Abziehen durch Glaubersalz, nicht aber durch destilliertes Wasser als eine Erreichung des von Hallitt angenommenen Gleichgewichtszustandes zu deuten.

Justin-Mueller[2]) bestreitet in seiner Kritik der Hallittschen Theorie, daß bei sauren Farbstoffen die Farbsäure in Freiheit gesetzt werden muß, es färben Naphtolblauschwarz, Indischgelb, Formylviolett und die Alkaliblaus im alkalischen Bade die Wolle an. Nach Knecht[3]) könnte man bei Formylviolett, Naphtolblauschwarz und Alkaliblau annehmen, daß diese Farbstoffe als neutrale Natriumsalze von Amidosulfosäuren nicht infolge der darin enthaltenen Sulfogruppen, sondern infolge ihres schwach basischen Charakters auf Wolle ziehen. Die geringe Zahl von Säurefarbstoffen, die in alkalischem Bade färben, reichen bei weitem nicht aus, um Hallitts Theorie zu entkräften.

Binz[4]) hat noch weitere Einwände gegen Justin-Muellers Kolloidalvorstellungen gemacht. Wenn der Gelzustand alles erklärt, sollte sich Wolle bei Gegenwart von Soda mit Diaminfarben färben und saure Wollfarbstoffe müßten auf Baumwolle ziehen. Justin-Mueller[5]) sucht diese Einwände mit dem Hinweis zu entkräften, daß Wolle sich mit Diaminscharlach in Gegenwart von Soda färben läßt und einige Wollfarbstoffe auch im sauren Bade die Baumwolle anfärben. Justin-Mueller nennt als Beispiel die Croceine, die im Alaunbade auf Baumwolle ziehen. Da Alaun als Beize wirkt, handelt es sich gar nicht mehr um eine Färbung im sauren Bade. Es ist übrigens, wie Ganswindt[6]) einmal anführt, das Curcumin S ein saurer Wollfarbstoff, der im sauren Bade Baumwolle kräftig goldgelb, Wolle gar nicht anfärbt. Trotzdem ist die Beweisführung von Justin-Mueller wenig überzeugend. Knecht hat noch darauf hingewiesen, daß man bei 100° bei der Wolle wohl ein Plastischwerden, nicht aber ein Aufschwellen der Wollfasern beobachtet.

Von weiteren Anschauungen über die Rolle der Säuren und Salze im Färbebade ist vielleicht noch die Vorstellung von Sisley[7]), daß sie

---

[1]) Knecht, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 360 [1905].
[2]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 256.
[3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 359.
[4]) Binz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 271 [1904].
[5]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 308 [1904].
[6]) Ganswindt, Theorie und Praxis der modernen Färberei. Leipzig 1903, S. 5.
[7]) Sisley, Rev. mat. 1902, 94.

die Bildung von Molekularverbindungen zwischen Faser und Farbstoff begünstigen und die dissoziierende Wirkung des Wassers auf diese Verbindungen ausschalten, erwähnenswert. Derselbe Autor schreibt übrigens in seinem mit Seyewetz veröffentlichten Traité des matières colorantes S. 11 den Mineralsäuren die Eigenschaft der Löslichkeitsverminderung, der Essigsäure die der Erhöhung der Löslichkeit der Farbstoffe zu.

Für Dreaper[1]) besteht die Wirkung der Säure in Veränderung der Größenordnung der Farbstoffpartikel. Der Zustand der Pseudolösung dieser Partikel erfährt eine Veränderung, es existiert ein Punkt, bei welchem die Absorption ihren maximalen Wert erreicht, es kann die Säure aber auch umgekehrte Wirkung ausüben derart, daß die Farbstoffaggregate zu groß werden, um in die Faser eindringen zu können.

Tierfasern und Säure.

Die Aufnahmefähigkeit von Wolle und Seide für Säuren ist wohl zuerst von Mills und Takamine[2]) gemessen worden. Lösungen von Natronlauge und Salzsäure mit gleicher Molekülzahl wurden bei 4° und 8° zur Einwirkung gebracht. Die Absorption gab für Wolle das Verhältnis 2 HCl : 3 NaOH, für Seide 3 HCl : 10 NaOH. Danach ist die Seide saurer als die Wolle, wie dies schon bei der Färberei mit sauren Farben gelegentlich der Reisseschen Arbeiten als Ergebnis der Färbeversuche erwähnt worden ist.

Knecht[3]) stellte fest, daß bei verschiedenen Konzentrationen verschiedene Mengen Säure aufgenommen werden. Bei Siedhitze ist die Affinität zur Schwefelsäure am größten für Baumwolle, dann folgt Wolle und zuletzt Seide. Durch Kochen mit Wasser wird die freie Säure aus der Faser langsam und nur teilweise ausgezogen. Bei der Wolle scheint eine chemische Verbindung vorzuliegen; 1,57 % Schwefelsäure werden dauernd festgehalten. Salzsäure läßt sich jedoch durch fortgesetztes Kochen völlig entfernen. Mit dieser Angabe stimmt eine Notiz von v. Georgievics[4]) überein, wonach Wolle bei 45° Salzsäure aufnimmt, bei 100° nicht. Ueber die Aufnahme von Schwefelsäure aus kochender Flüssigkeit liegen auch Zahlen von

---

[1]) Dreaper, Journ. Soc. Ind. 1905, 223; Rev. mat. 1905, 134.

[2]) Mills u. Takamine, Journ. of the chem. soc. 1893, 142. Vergl. Knecht, Chemikerzeitung **12**, 1172 [1888].

[3]) Knecht, Chemikerzeitung **12**, 1171—1174 [1888].

[4]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 213.

Fürstenhagen und Appleyard[1]) vor, die Knechts Angaben bestätigen. Stepanor[2]) hat ebenfalls konstatiert, daß die Aufnahme der Säure von der Konzentration abhängt und aus verdünnter Lösung mehr als aus konzentrierter aufgenommen wird. Nach Vignon[3]) ist die Ionisation der Lösungen in stärkeren Verdünnungen die Ursache.

Die dauernd fixierten Mengen an Schwefelsäure werden übrigens nach Gillet[4]) schon durch verdünnte Sodalösung entfernt. Die schon erwähnt bessere Fixierung von sauren Farbstoffen auf gesäuerter Wolle tritt dann nicht auf. Schon Gillet konstatiert, daß die von der Wolle aufgenommenen maximalen Schwefelsäuremengen je nach der Wollsorte schwanken. Die Untersuchungen von Gelmo und Suida[5]) bestätigen diese Angabe. Bei Siedhitze läßt sich übrigens, wie Suida und Gelmo hervorheben, die absolute Menge der von Wolle aufgenommenen Säuren überhaupt nicht genau bestimmen, da die Wolle so beträchtliche Mengen von Spaltprodukten an das Wasser abgibt, daß die Titrationen durch Gegenwart von Aminosäuren ungenau werden. Bei der Aufnahme von Säuren in der Kälte ist die Zeit der Einwirkung ohne Einfluß auf das Resultat. Die genannten Forscher haben für das Verhältnis von Salzsäure zu Natronlauge andere Zahlen gefunden, als Mills und Takamine. Ein Vergleich zweier Wollsorten und einer Seide ergab z. B.:

Aufnahme von $\frac{n}{10}$ H_2SO_4	durch	Wolle I . . .	5,2 %
„ „ „	„	„ II . . .	4,14 „
„ „ „	„	Seide	0,88 „
Aufnahme von $\frac{n}{10}$ HCl	durch	Wolle I . . .	3,3 „
„ „ „	„	„ II . . .	2,86 „
„ „ „	„	Seide	0,68 „
Aufnahme von $\frac{n}{10}$ NH_3	durch	Wolle I . . .	0,74 „
„ „ „	„	„ II . . .	0,68 „
„ „ „	„	Seide	1,64 „

Das Aequivalentverhältnis für Salzsäure und Ammoniak ist für Wolle und Seide 2 : 1 resp. 1 : 6,4. Die Abweichungen von den Zahlen von

[1]) Fürstenhagen u. Appleyard, Dy. Col. 1888, 104; Knecht, Rawson Loewenthals Lehrbuch der Färberei 1900, 2. Aufl. 128.

[2]) Stepanor, Rev. mat. 1906, 246.

[3]) Vignon, Compt. rend. **143**, 550—552; Rev. mat. **11**, 15—16 [1907]; Chem. Zentralbl. 1900, I, 1853.

[4]) Gillet, Rev. mat. 1899, 157—164.

[5]) Gelmo u. Suida, Wiener Monatsh. 1905, 863; 1906, 225—235.

Mills und Takamine erklären sich ungezwungen durch die verschiedene Natur der einzelnen Wollsorten. Das Kochen der Wolle mit verdünnten Säuren ist nach Gelmo und Suida ein Hydratationsvorgang, der anfänglich durch hohe Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle charakterisiert ist. Durch Titration der Flüssigkeiten vor und nach dem Versuch konnte dies zahlenmäßig festgelegt werden.

Die Absorption einer großen Zahl von Säuren durch Seide haben Walker und Appleyard[1]) untersucht. Es ergab sich, daß aromatische Säuren, soweit sie keine Sulfogruppen enthielten, stärker absorbiert werden, als aliphatische; Mineralsäuren stehen etwa in der Mitte. Bei Säuren, die sich chemisch nahe stehen, wird die Aufnahme mit dem Leitvermögen der Säure größer. Diese Angaben konnten von Vorlaender und Perold[2]) an Wolle bestätigt werden. Von Schwefelsäure wird durch die Wolle mehr aufgenommen, als von der stärkeren Salzsäure.

Die Aufnahme der Säuren ist mit einer Temperaturerhöhung verknüpft, die von Vignon[3]) auf chemische Bindung zurückgeführt wird. Auch Vorlaender und Perold nehmen chemische Bindung oder doch Addition an.

Während nach Becke und Beil[4]) verdünnte Schwefelsäure die Affinität der sauren Farbstoffe zur Tierfaser erhöht, die der basischen erniedrigt, setzt konzentrierte Säure, z. B. Schwefelsäure von 60 bis 62° Bé (78 bis 82%), die Affinität stark herab, dagegen färben basische Farbstoffe leichter an; Beobachtungen, die man zuweilen auch an karbonisierter Wolle gemacht hat.

Durch alkoholische Schwefelsäure büßt die Wolle nach Gelmo und Suida[5]) anscheinend ihre sauren Eigenschaften ein. Demgemäß wird sie von basischen Farbstoffen sehr schlecht, von sauren Farbstoffen sehr intensiv angefärbt. Die Färbungen saurer Farbstoffe auf der mit Alkohol und Schwefelsäure behandelten Wolle sind seifen-

---

[1]) Walker u. Appleyard, Journ. of the chem. soc. **69**, 1334 [1896].

[2]) Vorländer u. Perold, Ann. d. Chem. **345**, 288—302 [1906]; Chem. Zentralbl. 1906, I, 1535.

[3]) Vignon, Compt. rend. **110**, 287 [1890].

[4]) Becke u. Beil, D.R.P. Nr. 168026; Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1817; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 415 [1904]; ferner D.R.P. Nr. 142115 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 146.

[5]) Gelmo u. Suida, Wiener Monatsh. **26**, 865—878 [1905]; **27**, 1193 bis 1196 [1906].

und walkechter, als wenn solche in üblicher Weise aufgefärbt werden. Alkoholische Salze und Phosphorsäure wirken analog, alkoholische Chlorzinklösung ebenfalls. Wird derartig behandelte Wolle vor dem Färben mit kohlensaurem Ammon gewaschen, so verhält sie sich wieder wie gewöhnliche Wolle. Gelmo und Suida schließen aus diesem Verhalten, daß aktiv saure Atomgruppen der Tierfaser die Farbbasen der basischen Farbstoffe chemisch binden; basische Atomgruppen neutralisieren die Säure der basischen Farbstoffe, worin sie von Aschenbestandteilen unterstützt werden. Die basischen Atomgruppen vermögen Säuren festzuhalten; sie können daher saure Farbstoffe aus neutralen Bädern aufnehmen, indem Farbsäuren gegen vorher gebundene Mineralsäuren ausgetauscht werden. Die Autoren nehmen geradezu ein Wollsulfat an, eine Vorstellung, der man auch bei Gillet[1]) begegnet.

Essigsäure wirkt nach den genannten Autoren gar nicht auf die Tierfaser ein. Weinsäure nimmt eine Mittelstellung ein. Alle untersuchten Säuren üben dem Färbebade zugesetzt bei basischen Farbstoffen eine färbeverhindernde, bei Säurefarbstoffen eine farbstärkende Wirkung aus.

Gelmo und Suida haben auch die Acetylierung der Tierfaser versucht. Essigsäureanhydrid wirkt auf Wolle in gleichem Sinne wie Mineralsäure, während Essigsäure selbst, wie eben erwähnt, ohne Einwirkung ist. Es muß also eine tiefergehende Einwirkung auf die Tierfaser statthaben. Es ist zu bedenken, daß die verwendeten Reagentien auch wasserentziehende Mittel sind, neben Acylierung also auch Anhydrisierung in Betracht kommt. Wird mit Acetylchlorid rasch auf dem Wasserbade erhitzt, so beobachtet man deutliche Salzsäureentwicklung. Die so behandelte Wolle wird von basischen Farbstoffen nahezu gar nicht angefärbt, während saure Farbstoffe, wie Azofuchsin, aus neutralen Lösungen intensiver anfärben. Bei der Seide konnte eine Einwirkung nicht wahrgenommen werden.

Schweflige Säure erhöht nach Prudhomme[2]) die Affinität der Wolle zu basischen, vermindert ihre Verwandtschaft zu sauren Farben. Die von Prudhomme an die Einwirkung dieser und anderer Reagentien geknüpften Formelspekulationen können als zu problematisch hier übergangen werden. Gillet[3]) behauptet übrigens, daß schweflige

[1]) Gillet, Rev. mat. 1899, 157, 164.

[2]) Prudhomme, Rev. mat. 2, 209—213 [1898]; Lehnes Färberzeitung 1898, 346—348.

[3]) Gillet, Rev. mat. 1900, 341.

Säure nur dann auf Wolle wirkt, wenn sie in Form technischer Bisulfitlösungen angewendet wird. Verunreinigungen wie Kieselsäure, die das Aufziehen basischer Farben begünstigt, sind die Ursache für die von Prudhomme beobachteten Erscheinungen.

Die Einwirkung salpetriger Säure auf Wolle hat wohl zuerst Richard[1]) studiert. Er fand, daß die Wolle sich gelb färbt — eine Färbung, die nicht identisch mit der durch Salpetersäure entstehenden ist. Die mit salpetriger Säure behandelte Wolle kuppelt in stark alkalischer Lösung mit Phenol, Resorcin, Pyrogallol unter Entstehung brauner Farbtöne. Die anscheinend entstehende Diazoverbindung geht durch Kochen mit Wasser wahrscheinlich in ein Phenol über, denn nach dem Verkochen kann deutliche Kupplung mit diazotiertem α-Naphtylamin beobachtet werden.

Da salpetrige Säure auch in Lösungen von Phenolen ohne Wolle Färbungen hervorruft, ist eine Farbbildung mit der Wolle überhaupt bezweifelt worden. Die Amidogruppen können nach Bentz[2]) und Farrell eine nur untergeordnete Rolle spielen, denn nach ihrer Entfernung durch Diazotieren und Umkochen ist das Färbevermögen der Wolle für saure Farben in keiner Weise geändert. Der von Bentz und Farrell beobachtete Stickstoffverlust braucht nach Zacharias[3]) nicht von der Zersetzung der Diazoverbindung herzurühren, da Wolle schon beim Kochen mit Wasser Stickstoff verliert, erst recht natürlich, wenn Säuren zugegen sind.

Nach Prudhomme[4]) bilden sich bei der Diazotierung der Wolle Nitrosamine, die mit Phenolen auch Färbungen geben können. Da Formaldehyd und schweflige Säure in ganz allgemein gültiger Reaktion auf Amidogruppen reagieren und den solche enthaltenden Körpern saure Eigenschaften erteilen, kann die Wolle, da sie durch die genannten Reagentien sauren Charakter nicht erhält, auch keine Amidogruppen enthalten.

Die Färbungen der Wolle bei Diazotierung und Kupplung sind nach Silbermann[5]) so intensiv, daß sie sich durch Bildung von Nitrosokörpern allein nicht erklären lassen. Nicht unwahrscheinlich

---

[1]) Richard, Mulhouse 1887; Procès verbaux 75—77.

[2]) E. Bentz u. Frank J. Farrell, Journ. of the soc. of chem. ind. 1897, 405; Lehnes Färberzeitung 189, 202.

[3]) P. Zacharias, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 237 [1903].

[4]) Prudhomme, Rev. mat. 2, 212 [1898].

[5]) H. Silbermann, Fortschritte auf dem Gebiete d. chem. Technologie der Gespinstfasern II, 282.

ist es, daß in der diazotierten Wolle ein Gemisch von Diazo- mit Nitrosoverbindung vorhanden ist.

Nach Flick[1]) muß die Einwirkung von salpetriger Säure auf Wolle im Dunklen geschehen. Die Wolle färbt sich lebhaft gelb, durch kochendes Wasser wird diese Nüance fast momentan in Braun verwandelt. Eine braune Färbung entsteht auch, wenn man mit sehr verdünnten Alkalien behandelt, durch Säuren wird jedoch die gelbe Farbe zurückgebildet. Kohlensaure Alkalien wirken ähnlich, Säure ist jedoch ohne Einfluß auf die braune Färbung. Die mit salpetriger Säure behandelte Wolle hat sehr starke Verwandtschaft für basische Farben, für saure Farben hat diese dagegen eine Herabsetzung erfahren. Am Licht entfärbt sich die mit salpetriger Säure behandelte Wolle; durch Alkalien wird sie nach der Belichtung nur mehr braun, nicht gelb gefärbt. Die von Richard beobachtete braune Färbung mit Phenol ist nur auf die Wirkung des Alkalis zurückzuführen. Die Farbstoffbildung mit Phenolen geht auch ohne Alkaliüberschuß vor sich. Mit Resorcin erhält man in wäßriger Lösung in der Kälte ein Orange, mit Phloroglucin ein Bordeaux, mit α-Naphtol bei Siedhitze und Zusatz von Natriumkarbonat ein Rot. Die Färbungen sind gegen Säuren nicht beständig, durch reichliches Waschen mit Wasser kehren jedoch die ursprünglichen Nüancen zurück. Gegen Metallsalze, wie Eisensulfat, Zinnchlorid, Kaliumbichromat und Aluminiumsulfat verhalten sich Färbungen mit Phenolen wie Beizfärbungen. Die mit Metallsalzen erhältlichen Nüancen haben hohe Echtheitsgrade.

Da die sauren Eigenschaften der Wolle durch die salpetrige Säure eine Steigerung erfahren haben, ist nicht anzunehmen, daß es sich um Diazotierung, sondern vielmehr um Nitrosierung, um Bildung chinonoximartiger Körper handelt. Flick schließt sich also der Meinung Prudhommes an.

Die Arbeit von Flick hat durch einen der in der Société industrielle de Mulhouse üblichen kritischen Berichte eine Ergänzung erfahren. Grandmougin und Bourry[2]) fanden, daß die Einwirkung der salpetrigen Säure eine sehr allmähliche, nach 24 Stunden etwa beendete ist; sie konstatierten, daß die mit heißem Wasser oder durch Dämpfen braun gefärbte Wolle nicht mehr mit Phenolen zu reagieren vermag. Mit α-Naphtylamin erhielten sie eine orangebraune, durch

[1]) V. Flick, Mulhouse 1899, 225.
[2]) Grandmougin u. Bourry, Mulhouse 1899, 227.

Säuren veränderliche Nüance. Schon Obermayer[1]) hat Kupplung mit Aminen angegeben; Flick hatte Kupplung nicht beobachten können. Bezüglich der Streitfrage, ob Amido- oder Iminogruppe, konstatieren die Autoren, daß der Beweis von Prudhomme für die Abwesenheit der Amidogruppe (Formaldehyd, schweflige Säure) doch nur ein negativer ist, daß anderseits die Nitrosaminreaktion mit Phenol und Schwefelsäure ausbleibt, so daß diese Frage also offen bleibt.

Lidow[2]) fand, daß die Wolle bei der Behandlung mit salpetriger Säure an Gewicht verliert. Der Stickstoffgehalt der „diazotierten" Wolle ist etwas geringer als der der gewöhnlichen Wolle, die Säurezahl beträchtlich höher, die Jodzahl kleiner.

Nach den Untersuchungen von Emil Fischer ist die Diazotierbarkeit der Wollfaser ausgeschlossen.

Höchst merkwürdig ist die Umkehrung der Reaktionseinwirkung von Diazoverbindungen auf Wolle bezw. Seide. Daß Seide sich mit Diazolösungen und Nitrosaminen färben läßt, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik 1894 festgestellt. Bekannt war schon die intensive Färbung, die der menschlichen Haut durch Diazoverbindungen erteilt wird. Nach den Ausführungen der genannten Firma verhält sich die Seide ganz wie ein Phenol der Benzolreihe, insofern als die Nüancen dieser Färbungen ausnahmslos gelb als Grundton zeigen[3]). Mit Alkalien nehmen diese Färbungen, ganz wie die entsprechenden Phenolfarbstoffe, je nach der Art der zur Färbung verwendeten Diazoverbindung orange bis blaurote Farbtöne an[4]).

Brandt[5]) hat beobachtet, daß Diazolösungen mit der Wolle reagieren und gelbe bis braune Färbungen hervorrufen. Bei Einwirkung von diazotiertem p-Nitranilin entstand ein intensives Gelb, das durch Alkalien in violettrot verwandelt wurde. Brandt nimmt eine teilweise Reduktion der Diazoverbindung zu p-Nitranilin an, dieses soll mit überschüssiger Diazoverbindung Dinitrodiazoamidobenzol bilden, einen Körper, der mit Alkalien violettrote Färbungen gibt. Die gleiche Reaktion soll bei allen Diazoverbindungen der Benzolreihe stattfinden, da sie alle durch Natronlauge sich dunkler färben. Bei den Diazo-

[1]) D.R.P. Nr. 93093; ferner Basler chem. Fabrik, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 194 [1906]; Chemikerzeitung Rep. 1906, 252.

[2]) A. Lidow, Journ. russ. phys. chem. **32**, 766—774 [1901]; Chem. Zentralblatt 1901, I, 703.

[3]) Friedländer, Jahrb. d. Chem. 1901, 449.

[4]) Badische Anilin- u. Sodafabrik. D.R.P. Nr. 82446 [1894], F. IV, 671.

[5]) J. Brandt, Mulhouse 1901, 120—124; Lehnes Färberzeitung 1901, 238.

verbindungen der Naphtalinreihe findet im Gegensatz hierzu eine Dunkelfärbung nur bei Zusatz von Säure statt. Damit steht im Einklang, daß die Naphtylamine unter gleichen Bedingungen nicht wie die Diazoverbindungen der Benzolreihe Diazoamidoverbindungen geben, sondern Amidoazoverbindungen, die durch Säuren sich dunkel färben. Die Wolle hält diese Farbstoffe nur mechanisch fest, sie wirkt lediglich als schwaches Reduktionsmittel. Auch Eiweiß, Gelatine bewirken die oben beschriebene Violettfärbung, nicht dagegen Stärke und Glukose. Nach Kayser[1]) verhindert eine Vorbehandlung der Wolle mit salpetriger Säure die Reaktion. Es sei noch erwähnt, daß Justin-Mueller p-Nitranilin in siedendem Bade auf Wolle gefärbt hat. Die Färbung läßt sich jedoch nur unvollkommen diazotieren und entwickeln, woraus nach Justin-Mueller[2]) folgt, daß außer der Nitrogruppe sich auch die Amidogruppe mit der Wolle vereinigt hat. Berücksichtigt man die Brandtsche Erklärung der Braunfärbung der Wolle mit p-Nitrodiazoniumchlorid, so ist man nicht genötigt, chemische Bindung der Amidogruppe des p-Nitranilins anzunehmen. Justin-Mueller[3]) hat übrigens jüngst die Färbung der Seide mit Diazolösung als Absorption mit nachfolgender Zersetzung des absorbierten Diazokörpers aufgefaßt.

Tierfaser und Alkalien.

Alkalien wirken auf Wolle höchst energisch ein. Nach Kertesz[4]) und nach Buntrock[5]) ist die schädlichste Konzentration 1,15 spez. Gew. Die Wolle löst sich in solcher Natronlauge rasch auf. Merkwürdigerweise ist konzentrierte Natronlauge vom spez. Gew. 1,4 etwa nicht schädlich, sondern beeinflußt vorteilhaft die Festigkeit und die Verwandtschaft zu Farben. Am größten ist nach Washburn[6]) die Verwandtschaft zum Indigo, am geringsten für basische Farben. Eine Merzerisation-Glanzerhöhung wie bei der Baumwolle tritt jedoch nach Hesse[7]) nicht ein. Nach Washburn hat derartige Wolle hohen Glanz (Seidenwolle) und filzt nicht, nach Merrit Matthews[8]) wird

[1]) Kayser, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 80—82 [1903].
[2]) Justin-Mueller, Rev. mat. color. **6**, 67 [1902].
[3]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 272 [1906].
[4]) Kertesz, Lehnes Färberzeitung 1898, 35—36.
[5]) Buntrock, Lehnes Färberzeitung 1898, 69.
[6]) Washburn, Dy. Col. 1901, 261—264; Lehnes Färberzeitung 1902, 17—18.
[7]) Hesse, Lehnes Färberzeitung 1903, 305—306.
[8]) Merrit Matthews, Soc. ind. 1902, 685—687. Rev. mat. 1902, 189.

die Filzfähigkeit nicht beeinträchtigt. Die Wolle erfährt beträchtlichen Gewichtsverlust, die Dehnbarkeit nimmt stark ab.

Wird die Wolle nach der Alkalibehandlung mit Säuren gewaschen, so entweicht Schwefelwasserstoff. Chevreul konnte durch abwechselnde Behandlung der Wolle mit Kalkwasser und Salzsäure fast allen Schwefel bis auf 0,4 % entfernen. Nach diesem Autor ist der Schwefel in zwei Modifikationen vorhanden, die aktive Form wird durch Kalkwasser entfernt, Schwefelwasserstoff entweicht bei Säurebehandlung nach Burton und Barralet[1]) nicht, wenn die Wolle mit einem Gemisch von Natronlauge, Glyzerin und Natriumsuperoxyd behandelt war. Natriumsuperoxyd bringt die Gelbfärbung zum Verschwinden, die sonst durch Einwirkung der Alkalien hervorgerufen wird[2]). Glyzerin mildert die Einwirkung der Natronlauge nach Buntrock bedeutend; ebenso wirken Glukose[3]) und Formaldehyd[4]). Wird Wolle in Natronlauge aufgelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, so entweichen nach Knecht[5]) 70 % des Gesamtschwefels als Schwefelwasserstoff. Die beim Auflösen entstehenden Produkte, Lanuginsäure, sollen als Spaltprodukte der Tierfaser besprochen werden.

Die andauernd mit Alkali und Säuren behandelte Wolle schwärzt nach Chevreul[6]) alkalische Bleilösung nicht mehr. Mit der Alkalibehandlung schwinden nach Bethmann[7]) auch die reduzierenden Eigenschaften; auf einer Wolle, die gründlich mit Alkali gewaschen wurde, kann Anilinschwarz entwickelt werden.

Alkoholisches Kali färbt Wolle nach Gelmo und Suida[8]) gelb, sie erhält ein größeres Aufnahmevermögen für substantive Farben in neutraler Lösung. Eine Behandlung mit schwacher Essigsäure nach der Einwirkung der Lauge, vor dem Färben, ändert nichts am Ergebnis.

Mills und Takamine[9]) haben die Aufnahme von Natronlauge

---

[1]) Burton u. Barralet, Calico Printer 1899, 116; Rev. mat. 1900, 13.

[2]) Prudhomme, Rev. mat. **2**, 211 [1898]. Lehnes Färberzeitung 1898, 346—348; 1899, 351—352.

[3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 266, 372.

[4]) Kann, D.R.P. Nr. 144485, 146845. Lehnes Färberzeitung 1903, 440; 1904, 98.

[5]) Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1122 [1889].

[6]) Vergl. auch Göhring, Lehnes Färberzeitung 1903, 53.

[7]) Bethmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 817. D.R.P. Nr. 170228.

[8]) Gelmo u. Suida, Wiener Monatsh. 1905, 866.

[9]) Mills u. Takamine, Journ. of the chem. soc. 1883, 142. Ref. von Knecht, Chemikerzeitung **12**, 1172 [1888].

bei 4° und 8,2° untersucht. Beim Vergleich mit Salzsäurelösungen gleichen Molgehaltes ergab sich wie oben bereits erwähnt eine Absorption von 2 HCl : 3 NaOH für Wolle, für Seide 3 HCl : 10 NaOH. Ueber die quantitative Aufnahme von stark verdünntem Alkali bei 100° hat Knecht[1]) Angaben gemacht. Je nach Konzentration werden verschiedene Mengen aufgenommen. Wolle absorbiert mehr Kalilauge als Baumwolle. Durch Kochen mit Wasser kann die Lauge ganz entfernt werden. Stepanor[2]) fand ebenfalls, daß die Aufnahme von Kaliumhydroxyd von Zeit und Konzentration abhängig ist. Der Verteilungskoeffizient sinkt mit zunehmender Konzentration, steigt mit Erhöhung der Temperatur. Aus verdünnten Lösungen wird also relativ mehr aufgenommen. Es handelt sich also um Absorption und nicht um Neutralisation.

Gelmo und Suida[3]) haben für die Aufnahme von Säure und Alkali ein anderes Verhältnis als Mills und Takamine gefunden. Sie betonen, daß einzelne Wollsorten sich durchaus verschieden verhalten. Die Unterschiede werden hauptsächlich auf den Gehalt an Metalloxyden (von der Wäsche in hartem oder weichem Wasser u. dergl.) zurückzuführen sein. Bei ein und derselben Wolle, die mit verdünntem Ammoniak und verdünnter Sodalösung gekocht wurde, zeigt sich eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle. Bei der Sodabehandlung wird das Verhältnis von sauren zu basischen Eigenschaften nur anfangs verschoben. Das Kochen bewirkt ein Lösen von Wollsubstanz, vielleicht Aufspaltung laktonartiger Bindungen. Die Autoren haben eine Aenderung im Färbevermögen nicht beobachtet, sondern nur eine Abnahme der Seifenechtheit einer mit Kristallviolett gefärbten Wollprobe konstatiert.

Nach Gillet[4]) geben auf einer mit schwacher Sodalösung behandelten Wolle stark basische Farben lebhaftere, saure Farben schwächere Nüancen. Säuren lassen diese Einwirkung verschwinden.

Vignon[5]) hat die Einwirkung von Alkalien auf Wolle und Seide im Kalorimeter vorgenommen und relativ beträchtliche Temperaturzunahmen beobachtet, aus denen er auf chemische Verbindung

---

[1]) E. Knecht, Chemikerzeitung **12**, 1173 [1888].
[2]) Stepanor, Rev. mat. 1900, 246.
[3]) Gelmo u. Suida, Wiener Monatsh. 1905, 866; 1906, 225—237.
[4]) Gillet, Rev. mat. 1900, 339—341.
[5]) Vignon, Compt rend. **110**, 287, 909 [1890].

schließt. Nach Zacharias[1]) ist die Umrechnung auf willkürlich angenommene Molekulargewichte von Seide und Wolle unstatthaft.

Vignon[2]) hat neuestens die Aufnahme von Barytwasser durch Wolle studiert und gefunden, daß mit zunehmender Verdünnung relativ mehr aufgenommen wird. Er legt diese — nicht neue — Beobachtung dahin aus, daß wie oben bei der Einwirkung von Säuren, auch hier die mit der Verdünnung fortschreitende Ionisation die Ursache des Phänomens ist.

Nach Vorlaender und Perold[3]) ist es zweifelhaft, ob Salzbildung oder Addition bei Einwirkung von Basen auf Wolle statt hat. Hindernd für die Beobachtung ist die zersetzende Wirkung der Alkalien.

Dreaper[4]) betont die Wichtigkeit des Lösungszustandes für die Aufnahme von Basen u. a. m. durch Wolle und Seide. Wird Naphtylamin in wenig Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, so nehmen Wolle und Seide Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur auf, da dieses sich im Zustande der Pseudolösung oder Suspension befindet. Das Verhältnis von Alkohol zum Wasser bestimmt die Menge des fixierten Naphtylamins.

Es ist nicht recht ersichtlich, was diese Versuche für Fixierung der Farbstoffe auf der Faser beweisen sollen. Stoffe auf der Faser niederschlagen, wie z. B. Schwefel auf Wolle, ist nicht identisch mit deren Färbung durch Farbsalz. Auch feiner Staub — wenn er nur fein genug ist — fixiert sich so fest auf der Faser, daß er dem Waschprozeß widersteht, wie dies in den Vereinigten Staaten in den Baumwollpflanzungen („sanded cotton") beobachtet worden ist[5]).

Tierfaser und Salze.

Das Verhalten der Tierfaser gegen Salze ist schon frühzeitig studiert worden, insofern als ja Aluminiumsulfat, Zinnsalz und andere Salze als Farbbeizen zum Teil schon in vorgeschichtlicher Zeit Verwendung gefunden haben.

---

[1]) Zacharias, Rev. mat. 1900, 308; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 236 [1903].

[2]) Vignon, Compt. rend. **143**, 550—552 [1906]; Rev. mat. **11**, 15—16, 1907.

[3]) Vorlaender u. Perold, Ann. d. Chem. **345**, 288—302; Chem. Zentralblatt 1906, I, 1535.

[4]) Dreaper, Soc. ind. 1905, 223; Rev. mat. 1905, 135.

[5]) Witt, Chem. Technologie d. Gespinstfasern 1888, S. 400.

Ueber die Art der Fixierung dieser Beizsalze herrschen höchst unklare Vorstellungen. Heermann hat sich bemüht, durch genaue Untersuchungen der Zinnbeize auf Seide den Vorgang zu enträtseln. Er hat das Ergebnis seiner Versuche zur Aufstellung einer Beiztheorie benutzt. Es ist aber wohl nicht angängig, ohne weiteres die beim Kaltbeizen der Seide gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf das Beizen der Wolle bei Siedetemperatur zu übertragen. Heermanns Versuche sollen daher gesondert bei dem Verhalten der Seide Salzen gegenüber besprochen werden.

Die Wollbeize wird, wie gesagt, meist bei Siedetemperatur durchgeführt. Um mit dem ältesten Beizsalz, dem Alaun oder dem Tonerdesulfat zu beginnen, so ist seit langem bekannt, daß Wolle aus Alaunlösungen im allgemeinen basisches Tonerdesulfat aufnimmt[1]). Aus verdünnten Alaunlösungen wird mehr Schwefelsäure als Tonerde aufgenommen, so zwar, daß bei 5% Alaun vom Wollgewicht alle Schwefelsäure an die Wolle geht. Bei konzentrierten Lösungen wird umgekehrt mehr Tonerde als Säure aufgenommen. Havrez[2]), dessen Angaben von v. Georgievics[3]) bestätigt werden, behauptet, daß Wolle aus sehr konzentrierter Alaunlösung mehr Schwefelsäure aufnimmt als der Tonerde entspricht. Nach v. Georgievics werden bei 24% Alaun Tonerde und Alaun in dem Verhältnis, wie sie im Alaun vorhanden sind, aufgenommen. Die mit Alaun gebeizte Wolle zeigt saure Reaktion gegen Congo- und Blauholz. Aluminiumsulfat sollte nach Gelmo und Suida[4]) derart wirken, daß die Tonerde die sauren, die Schwefelsäure die basischen Eigenschaften der Schafwolle absättigen. Die Wolle wird daher von basischen Farbstoffen in neutraler Flotte schlecht, von sauren Farbstoffen in neutraler Flotte lebhaft angefärbt werden. Wird die Wolle vor dem Färben mit Ammonkarbonat behandelt und ausgewaschen, so sollten in neutralen Flotten die basischen Farbstoffe intensiv, die sauren Farbstoffe schlecht anfärben. Die Versuche bestätigen diese Voraussetzungen vollständig. Essigsäure wird, wie oben erwähnt, von Wolle nicht fest gebunden, dem entspricht, daß durch Aluminiumacetatbeize der Wolle nach dem Waschen mit Wasser in neutraler Flotte sowohl basische wie saure Farbstoffe schlecht aufziehen; da die sauren Gruppen der Wolle durch Aluminiumhydroxyd

[1]) E. Knecht, Chemikerzeitung 12, 112. Fürstenhagen-Appleyard, Soc. Dy. Col. 1888, 105.

[2]) Havrez, Mon. scient. 1872, 598—606.

[3]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 359.

[4]) Gelmo-Suida, Monatsh. 1906, 225, 1193; Färberzeitung 1905, 315.

abgesättigt sind, die Abstumpfung der basischen Gruppen durch Essigsäure aber nur eine vorübergehende war.

Beim Beizen mit Kupfersulfat wird das Beizbad sauer, dies ist ja überhaupt der normale Vorgang, Zurückbleiben der Säure, Aufnahme eines basischen Salzes[1]).

In welcher Form wird nun das Metallsalz von der Faser aufgenommen? Gegen eine Aufnahme als Metalloxyd spricht, daß Metallsalze auch in Gegenwart von Säuren auf Wolle befestigt werden können, so Tonerde in Gegenwart von Schwefelsäure oder Weinstein. Hydroxyde sollten aber von den Säuren gelöst werden.

Wird Wolle mit Kupfersulfat in Gegenwart von Schwefelsäure gebeizt, so wird sie grün, nicht blaugrau, wie es der Farbe des Hydroxydes entsprechen würde. Das Hydroxyd sollte auch gegen Säure nicht beständig sein können. Ein weiteres Beispiel bildet die Beize der Wolle mit Eisenvitriol und Oxalsäure. Die Wolle bleibt weiß, obwohl das Eisenoxydul an der Luft sich sofort verändert. Beim Beizen mit Chromkali und Milchsäure bleibt die Wolle fast farblos, obzwar alles Chrom aufgenommen wird; sie wird nicht grün. Diese Beispiele führt Ganswindt[2]) an, um zu beweisen, daß eine Fixierung von Oxyden nicht statthaben könne. Man kann jedoch einwenden, daß Oxyde je nach dem Wassergehalt verschiedene Farben und Löslichkeit in Säuren haben könnten.

Nun hat aber in der Tat nach Liechti und Hummel[3]) der Zusatz einer Säure zum Beizbade den Zweck, die Abscheidung eines (schlecht fixierten) Metalloxydes oder basischen Salzes zu verhindern. Während des Beizvorganges z. B. mit Chromsalzen unter Säurezusatz zieht die Wolle die Säure des angewendeten Chromsalzes wie auch die Base an sich. Ein normales Säuresalz wird fixiert, die Zusätze an Säure sollen nur die zersetzlichen Metallbeizen genügend lange in Lösung halten.

Beim Beizen der Wolle mit Chromkalialaun wird nach Liechti und Hummel der Alaun beim Kochen zersetzt, ein sehr stark basisches Chromsalz wird ausgeschieden und fixiert. Im Bade ist weniger als die entsprechende Menge Säure enthalten, nur ein Teil der Säure läßt sich als Ammoniaksalz nachweisen. Die Wolle nimmt also basische Salze und Säure gleichzeitig auf. Beim Beizen mit

[1]) Gillet, Rev. mat. 1899, 158.

[2]) Ganswindt, a. a. O.

[3]) L. Liechti u. J. T. Hummel, Journ. of the soc. of chem. ind. 1894. Lehnes Färberzeitung 1893/94, 388.

Bichromat allein wird nach Knecht[1]) Chromsäure fixiert, im Bade bleibt neutrales Chromat. Bei langem Sieden wird aber die Chromsäure teilweise reduziert. Bei dem Zusatz reduzierend wirkender Säuren, wie Milchsäure, Oxalsäure, Weinstein ist die Reduktion eine weitergehende. Man hat auch von chromsaurem Chromoxyd in der Faser gesprochen; die Existenz dieser Verbindung in der Wolle ist aber stark problematisch.

Da bei der Baumwollbeize sicherlich, wie noch zu erörtern sein wird, kolloidale Metalloxyde eine wesentliche Rolle spielen, hat man in dem Streben nach einheitlicher Auffassung der Beizvorgänge wohl auch die Wollbeize als Ablagerung kolloidalen Metalloxydes in der Faser ansehen wollen[2]).

Für eine rein mechanische Fixierung spricht auch ein Verfahren zum Färben mit Schwefelfarben in neutraler oder schwach saurer Lösung auf Wollfaser[3]). Werden Schwefelfarben aus ihren Lösungen in Glukosealkali mit Schwefelsäure gefällt, so soll die Suspension bei energischer Bewegung der Faser diese wasch- und lichtecht anfärben im Gegensatz zum Indigo, von dem ja bereits erwähnt wurde, daß er im kolloidalen Zustande nicht reibecht fixiert werden kann. Diese Beobachtung ist sehr auffällig, da den Schwefelfarbstoffen nach Biltz in dialysiertem kolloidalen Zustande ein sehr geringes Färbevermögen zukommt.

Für die Einbadfärberei mit Beizfarbstoffen, also wenn Farbstoff und Beize sich neben der Säure gleichzeitig im Färbebade befinden, erscheint jedoch das Niederschlagen kolloidaler Farblacke recht einleuchtend.

Nach Dreaper ist beim einbadigen Blauholzschwarz der Eisenlack des Blauholzfarbstoffs in einer schwachen Lösung von Oxalsäure aufgelöst. Die Teilchen dieses Lackes sind im gewöhnlichen Zustande groß genug, um einen Niederschlag bilden zu können. Durch Auflösung in der Oxalsäure wird die Größe der Aggregate vermindert; sie werden daher fähig, in die Faser einzudringen. Schließlich entsteht ein Gleichgewicht. Der Lack bleibt unlöslich in der Faser und löslich im Bade. Wird die Menge der Oxalsäure vermehrt, so ist die Lösung des Lackes eine vollkommenere, die Teilchen werden so klein, daß sie nicht mehr von der Faser zurückgehalten werden, es findet

[1]) Knecht, Chemikerzeitung 12, 112 [1888].

[2]) H. Silbermann, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 139 [1903].

[3]) Cassella & Co., Deutsche Patentanmeldung C. 14559. Kl. 8 m. 24. April 1906. Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1907, 139.

eine umgekehrte Färbung statt. Wer wird bei diesen Vorstellungen nicht an Hellots[1]) Porentheorie und die für die Porengröße passenden Teilchen erinnert? Immerhin mag ja diese Auffassung für Lacke und dergl. genügen. Als eine einfache Erklärung der Einbadfärberei, wie Dreaper es will, kann man sie nicht wohl anerkennen. Beim Blauholzlack ist die Säure in der Tat ein Lösungsmittel für den Lack; daß die Säure auch ein Lösungsmittel für die sauren Farbstoffe bezw. ihre Farbsäuren ist, bleibt noch zu beweisen.

Außer mechanischer Fixierung basischer Salze hat man bei der Wollbeize Bildung metallorganischer Verbindungen in Betracht gezogen. Diese von Ganswindt[2]) gegebene Vermutung bringt die früheren Spekulationen Prudhommes in modernere Form. Prudhomme[3]) nahm direkte teilweise Absättigung der Karboxylgruppen der Wolle durch Metalloxyde an. Daneben soll höchst wahrscheinlich ein Fixationsprozeß durch Kapillarattraktion einhergehen. Eine Fixierung der Beizfarbstoffe durch die Amidogruppe der Wolle, wie Gillet angenommen hatte, verwarf Prudhomme. Knecht[4]) hat wie Prudhomme anfangs chemische Verbindung von Wolle mit Chromsäure befürwortet. Infolge seiner Studien über Lanuginsäure neigte er später dazu, eine Verbindung dieser oder eines anderen Bestandteiles der Wolle mit dem Metalloxyd anzunehmen. Kocht man Alaun mit Oxalsäure und Alizarin S, so findet keine Veränderung der Lösung statt; bei Zusatz von Lanuginsäure entsteht ein roter Niederschlag. Analoges Verhalten zeigt sich bei einer Lösung von Zinnchlorür, Oxalsäure und Cochenille. Trotz der eminenten technischen Wichtigkeit dieser Frage ist man einer Lösung kaum näher gekommen in den letzten Jahrzehnten, aus dem einfachen Grunde, weil quantitative Versuche über die Beizenaufnahme sich kaum durchführen lassen. Die Wolle verändert sich im Beizbade so stark, nimmt so beträchtlich an Gewicht ab, daß die Gewichtsmehrung durch Aufnahme von Metall nicht genau festgestellt werden kann. Eine titrimetrische Kontrolle der Bäder aber ist nicht möglich, weil die im Bade befindlichen Zersetzungsprodukte die Reaktionsendpunkte nicht deutlich erkennen lassen, eine Erfahrung, die Gelmo und Suida erst jüngst wieder machen mußten. Genauè Versuche

---

[1]) Siehe Einleitung u. Dreaper, Rev. mat. 1905, 135.

[2]) Ganswindt, Theorie u. Praxis der Färberei, II. Teil, S. 11 u. 12.

[3]) Prudhomme, Rev. mat. 1900, 191.

[4]) E. Knecht, Chemikerzeitung **12**, 1173 [1888] u. E. Knecht u. Appleyard, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1125 [1889].

liegen dagegen, wie schon erwähnt, für das Beizen der Seide mit Beizsalzen vor.

Man nahm vor Heermanns Untersuchungen im allgemeinen an, daß Seide Zinnsalz ($SnCl_2$) aufnimmt, unter Zurücklassung eines Teiles der Säure[1]). Die mechanisch anhängende Beizflüssigkeit wird durch Spülen in Wasser in Zinnoxydhydrat gespalten. Hwass[2]) konnte jedoch nicht konstatieren, daß das Beizbad sauer wird und schloß daraus auf rein mechanische Fixierung. Beim Beizen mit basischem Eisensulfat fand Hwass, daß die Hauptmenge des Eisenoxydes von der Seide erst beim Waschen aufgenommen wird. Durch Ammonsulfhydrat ließ sich auf der Faser Schwefeleisen mit Ferrocyankalium Berliner Blau erzeugen, woraus für Hwass rein mechanische Ablagerung der Beize folgt. Rötheli hat mit Recht eingewendet, daß auch organische Metallverbindungen durch Schwefelalkalien ihres Metalls beraubt werden können. Auch mag ja ein großer Teil Beize mechanisch abgelagert sein, nur ist chemische Bindung durch diese Versuche von Hwass nicht als unmöglich anzusehen. Hwass glaubt, chemische Veränderung der Faser müsse stets von Zerstörung begleitet sein. Chlor verwandelt z. B. die Zellulose in brüchige Oxyzellulose. Aber Salpeterschwefelsäure liefert Zelluloseester ohne Zerstörung der Faser, Natronlaugeneinwirkung führt zur sehr festen merzerisierten Faser u. s. w. Diese Behauptung von Hwass ist also unhaltbar.

Die rein mechanische Fixierung, die Imprägnationstheorie, wie sie Heermann nennt, ist auch nach diesem Autor unzureichend. Es ist nach Heermann nicht einzusehen, warum sich verschiedene Fasern verschieden verhalten, warum die Beize nicht hauptsächlich auf der Faser abgelagert ist. Ferner sollte Beizdauer, Temperatur und Konzentration nicht die wichtige Rolle spielen, wie sie es tun. Die Beizfähigkeit einer Beize müßte proportional ihrer hydrolytischen Spaltbarkeit sein. Eine Abnahme des Beizengehaltes in der Beize sollte nicht stattfinden u. a. m.

Nach Ganswindt[3]) wird das Metall von der in der Form einer metallorganischen Verbindung fixiert, einer Anschauung, der sich Möhlau[4]) bis zu einem gewissen Grade anschließt. Wird der Begriff auf jede Verbindung angewendet, die ein Metall mit einer organischen Verbindung molekular gebunden enthält, z. B. Seife, so sollte

[1]) Silbermann, Lehnes Färberzeitung 1897, 51.
[2]) Hwass, Lehnes Färberzeitung 1890/91, 221—224, 243—244.
[3]) Ganswindt a. a. O.
[4]) Chemikerzeitung 1904, 47.

nach Heermann [1]) die Konzentration nicht von besonderer Bedeutung sein, die Beize müßte unablöslich und nicht fähig sein, Kombinationen mit weiteren Agentien einzugehen.

Des weiteren ist es nach Heermann mit der metallorganischen Theorie unvereinbar, daß das Verhältnis von Basis und Säure im Beizbade unverändert bleibt, wie er es im Großbetrieb einwandsfrei hat feststellen können. Heermann weist auf die verbreitete gegenteilige Ansicht einer Anreicherung von Säure im Beizbade hin. Die Säure, die man beobachtete, wurde mit den Seidensträngen ins Bad gebracht. Heermann hat seine Anschauungen folgendermaßen zusammengefaßt: „Bestimmte Fasern ziehen aus bestimmten normalbasischen Beizen unter Wärmeentwicklung Base und Säure in stehendem Verhältnis, bei gleichzeitiger Herabsetzung des spezifischen Gewichtes in leicht säurelöslicher Form heraus, ohne sich in ihrem chemischen und strukturellen Habitus zu verändern. Das Quantum aufgenommener Beize hängt außer von den individuellen Grundeigenschaften der Beize und der Faser selbst auch noch fast immer merklich ab von der Beizdauer, der Beizenkonzentration, der Basizität und dem Quantum der Beize. Die Säure fließt beim Waschen zum größten Teil ab und die Base bleibt quantitativ unabhängig von der Menge mechanisch anhaftender Beizenlösung, als basisches Salz oder Metallhydrat in der Faser zurück. Nach dem Alkalisieren und besonders Trocknen wird die Base als schweres säurelösliches Oxydhydrat, Oxyd (oder ultrabasisches Salz) wasch- und seifenecht fixiert."

Heermann geht aber zu weit, wenn er seine Beobachtungen verallgemeinern will. Beobachtungen über Kaltbeize der Seide sollte man, wie gesagt, nicht auf die völlig verschiedenen anderen Fasermaterialien übertragen wollen.

Eine weitere Theorie, die Annahme katalytischer Wirkung des Fasermaterials, ist von Heermann früher selber befürwortet worden. Doch scheint ihm, da die Wirksamkeit der Beizen zu ihrer Dissoziation in einem Abhängigkeitsverhältnis steht, seine „ionetische Beiztheorie", die er in folgenden Sätzen zusammenfaßt, dennoch einleuchtender zu sein [2]).

„Es gibt Fasern von geringerer und höherer Elektroaffinität, ebenso Beizen von geringerer und größerer elektrolytischer Dissoziation. Die Affinität einer Beize zu einer Faser erreicht ihren Höhe-

[1]) Färberzeitung 1904, 165.
[2]) Lehnes Färberzeitung 1904, 218.

punkt, wenn die größte Dissoziation der Beize mit der größten Differenz zwischen den Elektroaffinitäten der Beizenionen und der Faser zusammentrifft. Die elektroaffinere Faser entladet sukzessive die bereits vorhandenen, weniger elektroaffinen Ionen oder Ionenkomplexe der Beize. Die so entladenen Ionenkomplexe lagern sich im Entstehungszustande in der Faser gleichmäßig ab und werden zunächst labil mitsamt der Säure fixiert. Beim Waschen wird die der Base zugehörige Säure zum größten Teil entfernt und die herausgezogene Base waschecht fixiert."

Ueber die Aufnahme von Neutralsalzen — nicht Beizsalzen — durch Tierfaser liegen auch quantitative Untersuchungen vor. Im allgemeinen stimmen die Autoren darin überein, daß Neutralsalze äußerst wenig aufgenommen werden. Vignon[1]) hat neuerdings konstatiert, daß Kochsalz überhaupt nicht von Textilfasern aufgenommen wird. An Kaliumsulfat hat Stepanor[2]) eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Neutralisiert man eine Lösung von Schwefelsäure, in die man Wolle eingelegt hat, mit Kalilauge, so müssen nach einiger Zeit neue Mengen Kali hinzugefügt werden, weil die Phenolphtaleinreaktion verschwindet. Völlige Neutralisation ist nicht zu erreichen. Die eiweißähnlichen Substanzen zersetzen die Neutralsalze. Die Produkte der Dissoziation von Kaliumsulfat werden von der Wolle mit verschiedener Geschwindigkeit absorbiert, so daß das Bad nach einiger Zeit wieder sauer wird.

Interessant ist auch die Einwirkung von Ammonsulfat auf Wolle. Es wird nämlich sehr viel mehr Ammoniak entwickelt, wenn Wolle mit Ammonsulfat gekocht wird, als wenn man die genannten Stoffe getrennt kocht[3]). Kocht man Wolle mit 10 %iger Magnesiumsulfatlösung, so bekommt man nach einer Stunde eine alkalische Lösung[4]).

Als eine Aufnahme von Salz wird man auch das Aufziehen von Alkaliblau im neutralen oder alkalischen Bade ansehen müssen, hier ist die „Verwandtschaft" relativ beträchtlich. Offenbar geht das Salz als solches auf die Faser, da diese farblos bleibt und erst im Säurebade zur blauen Farbe entwickelt wird. Nach Friswell[5])

---

[1]) L. Vignon, Compt. rend. **143**, 550—552 [1906]; Rev. mat. **11**, 15 bis 16 [1907].

[2]) N. A. Stepanor, Rev. mat. 1900, 246. (Jahrbuch 1900, 510.)

[3]) Watson Smith, Journ. of the soc. of chem. Ind. **15**, 245.

[4]) Knecht, Chemikerzeitung 1888, 1173.

[5]) R. F. Friswell, Rev. mat. 1905, 136; vergl. Dreaper, Journ. of the soc. chem. ind. 1905, 223.

wird die Intensität der Färbung umso größer, je alkalischer das Bad ist. Alkaliblau ist sehr leicht löslich in Sodalösungen. Man hätte also umgekehrt erwarten sollen, daß ein Minimum an Soda am günstigsten sein müsse.

Die Aufnahmefähigkeit der Wolle, Seide und anderer Fasern für eine Anzahl von Salzen, wie Bleinitrat, Kaliumnitrat, Quecksilberacetat, Quecksilbercyanid hat endlich Schellens[1]) untersucht. Bei Kaliumnitrat konnte die schon von Schönbein studierte Reduktion zu Nitrit bestätigt werden. Der Tierfaser kommen also ausgesprochen reduzierende Eigenschaften zu, wie dies bei der Oxydation mit Chlor zu besprechen sein wird. Bleinitrat wird von Wolle in Mengen von 3,2 %, von Seide 2,9 % fixiert. Quecksilberacetat wird in noch stärkerem Maße festgehalten, während die Säure in der Lösung bleibt, werden 12,3 resp. 9,8 % Quecksilber fixiert. Entsprechend der geringen Dissoziation der Quecksilbercyanidlösung wird aus dieser Quecksilber kaum aufgenommen, aus Quecksilberchloridlösung dagegen ist die Aufnahme sehr viel stärker: 1,9 % für Seide, 5,9 % für Wolle.

Als Salzaufnahme wird auch die Fixierung von Gerbsäure durch Antimon und Chrom zu betrachten sein. Derart präparierte Wolle verliert die Aufnahmefähigkeit für alle Farbstoffklassen mit Ausnahme der basischen[2]).

Die Salze organischer Basen, wie Anilin, Benzidin, werden in äquivalenten Mengen aufgenommen. Die fixierte Menge ist nach Vorlaender und Perold[3]) abhängig von der hydrolytischen Dissoziation des Salzes in der Lösung; je verdünnter diese, je größer verhältnismäßig die Menge. Aus essigsaurer Lösung als Acetat werden die Basen besser fixiert, als in der Form von Chlorhydrat. Die Autoren sehen die Fixierung als eine Additionsreaktion an.

Willstätter[4]) hat Alkaloidsalze auf Wolle einwirken lassen. Wenn nämlich das Färben durch Salzbildung bedingt ist, so könnte ein racemischer Farbstoff möglicherweise in seine optischen Antipoden gespalten werden. An Stelle racemischer Farbstoffe hat der Autor Alkaloide geprüft, die wie basische Farbstoffe auf Wolle ziehen. Beim Atropin z. B. war das auf der Wolle fixierte Alkaloid und ebenso

---

[1]) Walther Schellens, Diss., Straßburg 1905.

[2]) D.R.P. Nr. 137947. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. Zeitschrift f. Farben- u. Textilchemie **5**, 62 [1906].

[3]) D. Vorlaender u. A. J. Perold, Ann. d. Chem. **345**, 288—302; Chem. Zentralbl. 1906, I, 1535.

[4]) R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3758—3760 [1904].

der in der Flotte zurückbleibende Anteil optisch inaktiv. Die Versuche geben also kein Argument zu Gunsten der chemischen Erklärung des Färbeprozesses.

Veränderungen der Aufnahmefähigkeit der Wolle für Farbstoffe gehen auch durch das Chloren vor sich. Das Chloren in saurer Lösung — mit angesäuerten Chlorkalklösungen — scheint nach Knecht und Milnes[1]) ein Oxydationsvorgang zu sein, denn Chlor ist nach dem Auswaschen nicht mehr in der Wolle. Beobachtungen über das Chloren der Wolle gehen übrigens bis Mercer zurück. Eine ausführliche Arbeit über dieses Thema haben Vignon und Mollard[2]) geliefert.

Gasförmiges Chlor wird zu 6 bis 7 % aufgenommen, die Wolle bleibt filzfähig, nimmt an Elastizität zu und Festigkeit ab; in nassem Zustande wird sie aufgelöst durch andauernde Chlorbehandlung. Ihre Verwandtschaft zu Farbstoffen, auch basischen, hat zugenommen. Bei Chlorwasser findet in neutraler Lösung starke Chloraufnahme, 8 bis 12 %, und starke Abnahme der Festigkeit und Elastizität statt, saure Farben werden besser, basische schlechter aufgenommen als von normaler Wolle; in alkalischer Lösung ist das Verhalten bezüglich der Festigkeit u. s. w. das gleiche, die Chloraufnahme ist gering, 1 bis 2 %; saure wie basische Farben werden besser fixiert; in saurer Lösung werden 10 bis 14 % Chlor fixiert, die Festigkeitseigenschaften nehmen stark ab, die Verwandtschaft zu Farbstoffen ist vermindert.

Bei der Behandlung mit Chlorkalklösung wird die Festigkeit geringfügig vergrößert, die Elastizität vermindert, der Chlorgehalt ist gering, ca. 1 %. Folgt dem Chlorkalkbade eine Behandlung mit Bisulfit, so ist die Festigkeitsabnahme beträchtlich, der Chlorgehalt sinkt auf 0,3 %. Die gechlorten Wollen netzen sich außerordentlich leicht. Das Färbevermögen für saure und basische Farben ist gesteigert. Das Filzvermögen ist stark vermindert. In allen Fällen ist ein Gewichtsverlust zu konstatieren. Die Autoren glauben nicht an eine chemische Verbindung mit dem Chlor, die Wirkung desselben ist vielmehr eine oxydierende durch Salzsäurebildung. Die Oberflächenschuppen werden in ihren hervorstehendsten Teilen zerstört. Viel-

---

[1]) E. Knecht u. E. Milnes, Chloren der Wolle. Soc. ind. 1892, 131. Soc. Dy. Col. 1892, 41. Lehnes Färberzeitung 1891/92, 317.

[2]) L. Vignon u. J. Mollard, Rev. mat. **10**, 226—229 [1900]. Mulhouse, 1906, 254—262.

leicht ist eine Aufspaltung von Aminosäureketten die Ursache der besseren Färbbarkeit.

Zu widersprechenden Ergebnissen ist Fiebiger[1]) gekommen. Er nimmt Chlorierung der Faser an. Diese soll 14 bis 20 % Chlor aufnehmen und bei der Behandlung mit Bisulfit nur 0,1 % verlieren! Die Farbstoffaufnahme ist verdoppelt. Saure Farbstoffe und direkte Baumwollfarben ziehen glatt auf, basische Farben geben weniger gute Resultate. Im Referat fehlen die Angaben über die Art der Chlorierung.

Nach Grandmougin[2]) werden erhöhter seidenartiger Glanz, harter Griff, Zunahme der Festigkeit, Abnahme der Elastizität, leichte Netzbarkeit und Verlust des Filzvermögens, physikalische Veränderungen der Wolle durch Lockerung und Loslösung der die Wollhaare umhüllenden Hornzellen und Freilegung der darunter liegenden Rindenschicht hervorgerufen. Das Chlor der gechlorten Wolle läßt sich durch Bisulfit leicht entfernen, ohne daß die Wolle ihre neuen physikalischen Eigenschaften verlöre. Sie wird bei stärkerer Chlorierung leicht gelb, durch Reduktionsmittel wird die Färbung vermindert.

Nach Knecht, Rawson Loewenthals Handbuch der Färberei, 2. Aufl. 1900, S. 134 soll sich gechlorte Wolle unter Stickstoffentwicklung in Ammoniak auflösen. Dies trifft nach Grandmougin nicht zu.

Das Chloren bringt nach Gillet[3]) die Zellwandungen in einen für die Diffusion geeigneten Zustand; die Wolle wird leicht netzbar. Bis zu einem gewissen Grade kann nach Justin-Mueller[4]) Phenol die Chlorierung ersetzen. Dennoch wird die Hauptwirkung des Chlors nicht in dem Wegätzen der Oberhautschuppen und der Erzielung leichter Netzbarkeit bestehen. Die Wolle verliert auch ihre reduzierenden Eigenschaften[5]). Wolle kann im allgemeinen nur dann mit Anilin schwarz gefärbt werden, wenn sie vorher einer Oxydation unterworfen wird. So kann nach Justin-Mueller[6]) Chlor durch Permanganat ersetzt werden. Man kommt also zu dem Schluß, daß

[1]) J. H. Fiebiger, Dy. Col. 1905, 336; Rev. mat. **10**, 72 [1906].

[2]) E. Grandmougin, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 397—400 [1906]. Thiele, Lehnes Färberzeitung 1897, 121.

[3]) Gillet, Rev. mat. 1900, 342.

[4]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 330 [1906]; Mulhouse 1906, 72.

[5]) Wenig wahrscheinlich ist die Ansicht von Thiele, daß gewöhnliche Wolle infolge ihres Reduktionsvermögens einen Teil des Farbstoffs zerstöre, die durch Chlor oxydierte nicht.

[6]) Justin-Mueller, Lehnes Färberzeitung 1891/92, 221, 237.

es sich um einen Oxydationsvorgang handelt. Die Oxydation durch Chlor betrifft jedoch nach Knecht, Rawson Loewenthal[1]) nicht den Schwefel, der durch alkalische Bleilösung geschwärzt wird. Nach Bethmann[2]) soll dieser die Entwicklung des Anilinschwarz hindern, so daß eine Alkalibehandlung die Wolle auch zur Anilinschwarzbildung befähigt.

Alkalische Hypochloritlösung soll nach Prudhomme[3]) die Wollfaser empfänglicher für basische Farben machen. Nach einem Patent der Badischen Anilin- u. Sodafabrik[4]) verringert aber alkalisches Hypochlorit die Verwandtschaft für Farben, diese wird noch geringer, wenn dem Hypochloritbad ein Chlorzinnbad folgt. Eine Ausnahme macht der Indigo, der auf alkalisch wie sauer mit Chlorkalk behandelten Faser besser aufzieht.

Nach Prudhomme bewirkt Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Magnesia stärkeres Anfärben der basischen Farben. Nach Gillet[5]) bewirken dies nur technische Wasserstoffsuperoxydlösungen, so daß wahrscheinlich Kieselsäure oder andere Verunreinigungen die Ursache sind.

Man sieht aus diesen widersprechenden Angaben, wie sehr die Chemie der Wollfaser noch der Vertiefung durch eingehendes Experimentalstudium bedarf.

Die Spaltprodukte der Tierfaser.

Zersetzungsprodukte der Wolle hat anscheinend Champion[6]) zuerst genauer untersucht. Er erhielt durch Behandlung von Wolle mit Barytwasser die sogenannte Lanuginsäure. Seine Untersuchungen sind von Knecht[7]) vervollständigt worden. Die Veranlassung zur Nachprüfung der Championschen Arbeit gab die Beobachtung von Knecht, daß die Auflösung von Wolle in mäßig starker Schwefelsäure mit sauren Teerfarbstoffen intensiv gefärbte Niederschläge gibt.

---

[1]) Knecht, Rawson Loewenthal, Handbuch S. 134.

[2]) Bethmann, D.R.P. Nr. 170228; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 276 [1906].

[3]) Prudhomme, Rev. mat. **2**, 211 [1898].

[4]) Badische Anilin- u. Sodafabrik. Franz. Patent Nr. 318741; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 146.

[5]) Gillet, Rev. mat. 1900, 341.

[6]) Champion, Compt. rend. **72**, 330 [1872].

[7]) Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2804—2805 [1888].

Diese sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkalien und werden aus alkalischen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Auch die durch Auflösung von Wolle in Natronlauge, Fällen mit Säuren und Filtrieren erhaltene Lösung gibt mit sauren Teerfarben unlösliche Lacke; die Auflösung von Seide in Schwefelsäure ebenfalls.

Genauere Angaben über das Färbevermögen dieser Zersetzungsprodukte der Tierfaser machte Breinl[1]). Dieser Autor ging von der Beobachtung aus, daß Wollgewebe die Säureflecken, Alkaliflecken ja Wasserflecken aufweisen, sich ungleichmäßig färben, besonders wenn sie der Dekatur, d. h. der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt werden, und zwar werden die Flecken im allgemeinen dunkler gefärbt.

Wird Wolle unter Druck in Wasser erhitzt[2]), so löst sie sich bei 150° vollständig auf zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Diese gibt mit basischen und Benzidinfarbstoffen intensiv gefärbte Niederschläge. Mit Säurefarbstoffen entstehen Niederschläge erst nach erfolgtem Ansäuern. Der beim Ansäuern entstehende Niederschlag verhält sich wie Schafwolle.

Wenn Schafwolle mit Salzsäure (1 : 1) gekocht wird, so löst sie sich auch in dieser allmählich fast völlig auf. Die Lösung fällt saure Farbstoffe mit Ausnahme von Säurefuchsin und Säuregrün. Wird neutralisiert und filtriert, so verhält sich der Niederschlag wie Schafwolle, das Filtrat fällt basische Farbstoffe und Tannin, auch die meisten Säurefarbstoffe, jedoch nicht die Lösungen der Sulfosäuren der Rosanilinbasen. Vielleicht steht damit im Zusammenhang, daß diese Säurefarbstoffe der Rosanilingruppe von Schafwolle aus ihren sauren Lösungen nicht so vollständig ausgezogen werden, als andere Säurefarbstoffe.

Wird Schafwolle in Natronlauge von 10° Bé (6,5 %) bis zur Lösung gekocht, die Lösung neutralisiert und filtriert, so zeigt der Niederschlag wieder das Verhalten der Schafwolle, das Filtrat fällt alle basischen Farbstoffe. Tonerde und Eisensalze, Säurefarbstoffe werden jedoch erst nach Zusatz von Säure, dann ohne Ausnahme gefällt. Da also einzelne der wasserlöslichen Zersetzungsprodukte der Wolle mit Wasser, Säuren und Alkalien, mit Farbstoffen und Beizen Niederschläge geben, gehen diese wohl zweifellos mit den Farbbasen,

---

[1]) F. Breinl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 690–693.

[2]) Bei 100° entstehen Schwefelwasserstoff und Basen, die mit Wasserdampf flüchtig sind; nach Göhring Ammoniak. Lehnes Färberzeitung 1903, 53.

Farbsäuren, bezw. Metallhydroxyden, unlösliche chemische Verbindungen ein. Breinl hält es für unwahrscheinlich, daß sich durch Alkalien oder Säuren eine in den Fasern vorgebildete Substanz ausziehen läßt, welche die Verbindungsfähigkeit dieser Fasern mit Farbstoffen bedingt, dagegen ist es leicht möglich, daß, wie Knecht vermutet, beim Färben tierischer Fasern mit Säurefarbstoffen, durch den Einfluß der freien Mineralsäure des Farbbades auf die Faserstoffe, Zersetzungsprodukte desselben entstehen, welche mit den Farbsäuren unlösliche Verbindungen eingehen.

Weitere Untersuchungen von Knecht betreffen die Lanuginsäure von Champion. Knecht[1]) hat Schafwolle mit Barytwasser aufgelöst, den Barytüberschuß mit Kohlendioxyd entfernt und die Lanuginsäure mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff versetzt und das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockne verdampft. Es erhielt ein schmutzig gelbes Pulver, das im Gegensatz zu Champions Angaben nicht zerfließlich war. Ein zerfließliches Produkt wurde erhalten, als nach Champions[2]) Angaben mit Bleinitrat, nicht mit Bleiacetat gefällt wurde. Champion hat auf Grund von Analysen der Blei- und Barytsalze der Lanuginsäure die Formel $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ zugeschrieben. Da die Lanuginsäure jedoch Schwefel enthält, kann die Formel nicht richtig sein. Die Lanuginsäure ist in kaltem und schnell in heißem Wasser löslich, in Alkohol schwer und in Aether unlöslich. Die wäßrige Lösung schlägt alle substantiven Farbstoffe unter Bildung intensiv gefärbter Lacke nieder. Auch Gerbsäure, Chromsäure und die meisten schweren Metalloxyde werden niedergeschlagen. Die Lanuginsäure und auch ihre Farblacke werden bei 100° plastisch. Die Asche enthält Baryum. Daß nicht dieses die Reaktionen hervorruft, geht daraus hervor, daß man bei Ersatz von Barytwasser durch Natronlauge ein identisches Produkt erhält. Wird eine Lösung von Wolle in Natronlauge mit Schwefelsäure angesäuert und das Filtrat mit einer Nachtblaulösung versetzt, so entsteht ein Niederschlag. Wird dieser mit Barytlösung gekocht, so geht die Lanuginsäure als Baryumsalz in Lösung, die Nachtblaubase bleibt zurück. Wird aus dem Filtrat das Baryum durch Kohlendioxyd entfernt, so zeigt der Trockenrückstand alle Reaktionen der Lanuginsäure. Diese zeigt die Reaktionen eines Proteides, sie reagiert mit Millons Reagens und Phosphorwolframsäure[3]).

[1]) E. Knecht u. J. Appleyard, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1120 [1889].
[2]) Champion, Compt. rend. **72**, 330.
[3]) E. Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1120—1125 [1889].

Die Farblacke der Lanuginsäure schmelzen auf dem Wasserbade und erstarren beim Abkühlen hornartig. Die Lanuginsäure ist ein einfaches Zersetzungsprodukt der Wolle, oder eine lösliche Modifikation desjenigen Anteils der Faser, der seinen Schwefel nicht an Alkalien abgibt. Ob sich beim Färbeprozeß Lanuginsäure in genügender Menge bilden kann, um die Maximalmengen der Farbstoffe zu binden, ist zweifelhaft. Es können jedoch reaktionsfähige Abbauprodukte entstehen, die zwischen dem löslichen Proteid und der Wollsubstanz liegen [1]).

Die Auskochungen von Seide und Wolle, die mit Nachtblau und anderen Farbstoffen gefärbt war, geben, wie schon bei Besprechung der basischen Farbstoffe erwähnt, Niederschläge mit basischen Farbstoffen, jedoch nicht mit sauren Farbstoffen. Sie sind also nicht identisch mit der Lanugin- und Sericinsäure. Aus Seide konnte Knecht [2]) eine Verbindung erhalten, die nur saure Farbstoffe fällt.

Die Lanuginsäure ist nach R. Gnehm und F. Kaufler [3]) in heißem Wasser unter teilweiser (ca. 10 %) Gerinnung löslich. Mit kaltem Wasser tritt vor der Lösung Quellung ein. Die Lösung ist jedoch nicht einheitlich; bei der Dialyse wurden ca. 30 % Rückstand, eine leimähnliche Substanz, die gewisse Eiweißreaktionen gibt, erhalten. Der beträchtliche Gehalt der Lanuginsäure an kolloidaler Substanz erklärt ihre Eigenschaft, Farbstoffe zu fällen. Nach Gnehm eine Eigenschaft aller Eiweißkörper.

Knecht hat ferner wie erwähnt bei Zugabe von Lanuginsäure zur Mischung von gelöstem Alaun, Alizarin S und Oxalsäure einen farbigen Niederschlag beobachtet und seine Entstehung durch die Bildung unlöslicher Lanuginsäurelacke erklärt. Nach Zacharias [4]) ist die Bildung des Niederschlags lediglich durch den kolloidalen Zustand der Lanuginsäure bedingt. „Die Gegenwart des Kolloids begünstigt die Bildung des Lackes durch den ungleich wachsenden Diffusionswiderstand für den Lack und die lösende Säure und das Unlöslichmachen des kolloidalen Farblackes."

Justin-Mueller [5]) vertritt die Ansicht, daß der Lanuginsäure keine große Bedeutung beim Färbeprozeß zukommen kann, da sie ins

[1]) E. Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3484 [1904].

[2]) E. Knecht, Dy. Col. 1902. 101—103; Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1024 [1902]; Rev. mat. 1902, 120.

[3]) R. Gnehm u. F. Kaufler, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 348 [1902].

[4]) Zacharias, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 468—484 [1902].

[5]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 305 [1904].

Färbebad geht und nicht auf der Wolle bleibt. Die ausführlichen Untersuchungen von Gelmo und Suida[1]) über die Hydrolyse der Wolle durch Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien lassen jedoch erkennen, daß die Lanuginsäure oder allgemein die Zersetzungsprodukte in hohem Grade die Echtheit der Färbungen beeinflussen. In den Lehrbüchern der Färbereichemie wird zwar nach Suida behauptet, daß verdünnte Säuren die Tierfaser weniger angreifen als reines Wasser, nach Suidas Untersuchungen trifft dies nicht zu. Der Widerspruch löst sich vielleicht, wenn man in Betracht zieht, daß man in der Technik unter Umständen mit harten Wässern arbeitet, die sehr wohl schädlicher sein können als ganz verdünnte saure Färbebäder.

Die eben besprochenen Untersuchungen machen chemische Bindung von Farbstoffen an Tierfaser immerhin wahrscheinlich. Bei der nahen Verwandtschaft des Keratins als der die Wollfaser aufbauenden Substanz zum Eiweiß hat man frühzeitig auch dieses auf seine farbfällenden Eigenschaften untersucht. Mit besonderem Nachdruck hat C. O. Weber[2]) die Analogien hervorgehoben. Da Lanuginsäure nur schlechte, technisch unbrauchbare, weil alkaliunechte Lacke liefert, hoffte er im Albumin einen brauchbaren Lackbildner zu finden. Es würde zu weit führen, im einzelnen die Versuche Webers hier wiederzugeben. Von besonderem Interesse sind die Albuminlacke des Kristallponceau, Patentblau, Naphtolgrün, Naphtolgelb, die mit Baryumchlorid keine Fällung ergeben, sich aber mit essigsaurer Albuminlösung zu lichtechten Lacken verbinden. Weber schließt daraus auf chemische Bindung durch Amido- und Karboxylgruppen.

Die von Weber beobachtete Fällung essigsaurer Albuminlösung mit sauren Farbstoffen beweist, wie Zacharias[3]) behauptet, nichts für die Existenz von NH_2- und COOH-Gruppen. Albuminlösungen gerinnen sehr leicht. Zacharias meint, daß die freien Farbsäuren das Albumin zum Gerinnen bringen. Farblösungen, die durch Sublimat, Bleizucker u. s. w. nicht gefällt werden, liefern Niederschläge bei Zusatz wäßriger Albuminlösungen, weil Sublimat u. s. w. Gerinnungsmittel für Albumin sind. Amylalkohol gestattet, gefärbte Albuminlösung, seien sie sauer, neutral oder schwach alkalisch, zum Gerinnen zu bringen. Das Coagulum ist gefärbt. Zacharias führt ferner an, daß der gelbe Niederschlag von Pikrinsäure, der ohne Amylalkohol entsteht, beim andauernden Waschen seine Farbe verliert.

[1]) Gelmo u. Suida.

[2]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 1894/95, 113—116, 131—134.

[3]) Zacharias, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 236 [1903].

Es beweist dies nur, daß es sich gar nicht um eine echte Färbung in diesem Falle handelt. Mit dem Begriff einer Färbung verknüpfen wir die Vorstellung eines gewissen Grades von Wasch- oder wenigstens Wasserechtheit. Diese besteht im angezogenen Falle nicht. Der Versuch beweist nichts gegen chemische Bindung, freilich ist zuzugeben, daß ein exakter Beweis für chemische Bindung der Tierfaser nicht erbracht ist, wohl aber, wie man sehen wird, für die Spaltstücke.

Mit der Einwirkung von Farblösungen auf Eiweiß hat sich Heidenhain[1]) in umfangreichen Versuchsreihen beschäftigt. Es ergab sich, daß Serumalbumin und Kasein von aromatischen Sulfosäuren und den durch Essigsäure aus ihren Natriumsalzen freigemachten sulfosauren Azofarbstoffen gefällt werden. Amidoazosulfosäuren liefern farbige Fällungen und zwar tritt die Salzfarbe auf, auch wenn in essigsaurer Lösung gearbeitet wird. Basische Farbsalze, wie Thionin und Toluidinblau, fällen die Natriumsalze der Amidoazosulfosäuren, nicht aber die Lösungen der Eiweiß-Amidoazosulfosäureverbindungen, ein Beweis für die Stabilität dieser Eiweißverbindungen. Die saure gelbe Lösung des chinoiden Aethyläthers des Tetrabromphenolphtaleins färbt nach Nietzki Wolle und Seide blau mit der Farbe des Alkalisalzes. Blaufärbung entsteht auch, wenn man Serumalbumin oder Kasein in essigsaurer Lösung zur gelben Lösung des Aethyläthers fügt.

Bei den Salzen schwacher Farbbasen zeigte es sich, daß die Säure an das Eiweiß tritt, die Base wird frei, bei den Salzen starker Farbbasen verbindet sich die Base mit dem Eiweiß.

Freie Nukleinsäure bildet mit freien Farbbasen nukleinsaure Salze von der Färbung der gewöhnlichen Salze dieser Farbbasen. Heidenhain kommt zu dem Schlusse, daß histologische Färbungen echte Eiweißverbindungen sind. Spätere Versuche des gleichen Autors mit dialysierten alkalifreien Eiweißlösungen haben etwas abweichende Resultate geliefert. Raehlmann[2]) nimmt, gestützt auf ultramikroskopische Untersuchungen, ebenfalls chemische Reaktion, eine kolloidale Verbindung von Farbstoff- und Eiweißmolekülen an.

Aminosäuren vermögen zum Teil Farbsalze zu liefern. Gnehm und Rötheli konnten amidoessigsaures und amidokapronsaures Neurosanilin (Leucinsalz) darstellen, ferner das Tyrosinsalz des Neurosanilins, amidostearinsaures und amidopalmitinsaures Neurosanilin. Die Amidopalmitinsäure vermag auch mit Naphtolgelb S mit Pikrinsäure Salze

[1]) Martin Heidenhain, Pflügers Arch. **90**, 115—230, Chem. Zentralbl. 1902, I, 1370; **96**, 440—672, Chem. Zentralbl. 1903, I, 1435.

[2]) Raehlmann, Pflügers Arch. **112**, 128—171.

zu bilden. Alles Momente, die eine Salzbildung von Farbstoffen mit der Wolle wahrscheinlich machen.

Die Untersuchungen über Zersetzungsprodukte der Tierfaser, über farbfällende Kraft des Eiweißes haben logischerweise auch dazu geführt, wohl definierte Spaltstücke dieser Stoffe auf ihr Verhalten Farbstoffen gegenüber zu prüfen.

Schon Knecht[1]) hat bei seinen ersten Arbeiten über die Zersetzungsprodukte der Wolle konstatiert, daß Leucin und Tyrosin Fällungen mit Farbstoffen nicht erzeugen. Breinl[2]) fand, daß Leucin mit basischen Farbstoffen nur geringe Fällungen erzeugt, wohl aber werden basische Farben durch die Alkalisalze des Leucins gefällt. Diese geben jedoch weder mit Säurefarbstoffen noch mit Beizen Niederschläge. Asparaginsäure und ihre Salze sind gänzlich wirkungslos.

Knecht hat gelegentlich seiner Untersuchungen über Lanuginsäure festgestellt, daß Somatose und das mit Pepsin verdaute Eiweiß mit basischen Farbstoffen Lacke bilden. Die wichtige Rolle der im Farbbade befindlichen peptonartigen Körper betont Suida. Wird Pepton den Farbflotten zugesetzt, so lehrt die nachherige Untersuchung der gefärbten Wolle, daß bei basischen Farbstoffen das Pepton unechte Färbungen bedingt. In neutraler Lösung saurer Farbstoff läßt Färbung überhaupt nicht zu stande kommen, in schwach saurer Flotte ist die Färbung normal. Dem Pepton kommt Säurewirkung nicht zu. Es ist die Ursache der abreibenden unechten Ausfällungen mit basischen Farbstoffen. Die Zersetzungsprodukte der Wolle mit Wasser oder Säuren zeigen alle Reaktionen eines Peptons.

Gelegentlich der Besprechung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Wolle war der Gelbfärbung gedacht worden, die von Diazolösungen auf tierischer Faser hervorgerufen werden. H. Pauly[3]) hat nun gefunden, daß von den Spaltkörpern des Eiweißes nur Tyrosin $C_6H_4(OH) . CH_2 . CH . (NH_2) . COOH$ und Histidin mit Diazoniumverbindungen unter Farbstoffbildung kuppeln. In sodaalkalischer Lösung geben diese Körper rote Farblösungen; in saurer Lösung sind die Farbstoffe orangegelb, sie färben Wolle an. Die Farbstoffbildung erfolgt auch noch, wenn Tyrosin und Histidin sich in Eiweißbindung vorfinden; denn Eiweißkörper, die bei der Spaltung einen der beiden Stoffe geben, färben sich mit Diazolösungen rot, die-

[1]) E. Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2804—05 [1888].
[2]) F. Breinl, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 692.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **42**, 5/6 [1904].

jenigen aber, welche beim Abbau weder Tyrosin noch Histidin liefern, färben sich nicht.

Keratin, der Hauptbestandteil der Haut, Haare und Nägel, enthält nun, wie H. Pauly und A. Binz[1]) betonen, Tyrosin in eiweißartiger Bindung. Auch Fibroin und Seidenleim sind reich an Tyrosin. Histidin findet sich in keinem dieser Eiweißkörper. Tyrosin ist es also, das die Färbung der Nägel, Haare und Seide durch Diazolösungen verursacht. Wolle enthält weniger Tyrosin als Seide, daher sind die Färbungen, die man mit Diazolösungen erhält, schwächer. Die Färbungen werden übrigens verstärkt, wenn man die Wolle vor dem Färben mit Schwefelsäure abkocht.

Die von E. Erdmann auf Haaren und Federn mit Lösungen von p-Diaminen und p-Amidophenolen und durch nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erzielten Färbungen sprechen Pauly und Binz ebenfalls als Tyrosinreaktionen an.

Eine ausführliche Untersuchung der Spaltprodukte des Eiweißes in Bezug auf Färbevermögen hat W. Suida[2]) durchgeführt. Bei den im folgenden wiedergegebenen Resultaten ist vor allen Dingen bemerkenswert, daß die beobachteten Fällungen großenteils nicht Kolloidalkörper betreffen, so daß die neuerdings beliebte Verallgemeinerung: Fixierung der Farbstoffe durch irgend welche Stoffe, wenn sie nur kolloidal sind, hinfällig wird.

Die ersten Zersetzungsprodukte der Wolle durch Wasser, verdünnte Säuren oder Alkalien besitzen die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial, sie vermögen Beizsalze zu fällen und mit basischen Farbstoffen oder mit Lösungen von Säurefarbstoffen, die mit Essigsäure angesäuert sind, Niederschläge zu liefern.

Das Verhalten der Spaltprodukte der Eiweißkörper zu Farbstoffen und Beizen wurde in der Voraussetzung untersucht, daß diejenigen Komplexe, welche die Färbung vermitteln, mit den Farbstoffen unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen liefern.

Leim gibt mit basischen oder schwach mit Essigsäure angesäuerten sauren Farbstoffen in Lösung keine Fällung, verhindert auch solides Anfärben von Wolle nicht; Wittes Pepton dagegen liefert Fällungen, läßt aber eine solide Färbung der Wolle nicht zu. Wittes Pepton gehört zur Hemigruppe des Eiweißes, wie Kühne den leicht angreifbaren, durch Spaltung mit Trypsin erhältlichen Teil des Eiweißes

[1]) Pauly u. Binz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 373 [1904].

[2]) W. Suida, Studien über die Ursachen der Färbung animalischer Fasern. Zeitschr. f. physiol. Chem. **50**, 174—203 [1907].

nennt. Zur Hemigruppe gehören Tyrosin und Tryptophan, nach Pick auch Kasein. Zur schwer angreifbaren Gruppe der Antigruppen sind Glykokoll und Phenylalanin zu zählen, ferner der Leim. In Wittes Pepton findet sich die zur Hemigruppe gehörende Protalbumose neben der zur Antigruppe zu zählenden Heteroalbumose. Der Protalbumose sollten die fällenden Eigenschaften des Witteschen Peptons zukommen, dem Hemieiweißkomplex im allgemeinen die Färbereieigenschaften tierischer Faser. Die Hemigruppe wird leicht hydrolisiert, mit ihrer Abspaltung müßten die färberischen Eigenschaften abnehmen. Das wird durch die Praxis der Färberei bestätigt.

Die zu prüfenden Spaltprodukte des Eiweißes wurden in konzentrierter Lösung oder Aufschlemmung mit Farbstofflösung vermischt eventuell erwärmt. Die entstehenden Niederschläge wurden mit destilliertem Wasser geschüttelt, um zu sehen, ob die Abscheidung die Farbe festhielt.

Die einfachen primären aliphatischen Monoaminosäuren sind nicht im stande, mit den Farbstoffen un- oder schwerlösliche Verbindungen zu liefern, also z. B. nicht Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparagin, auch Ersatz von Wasserstoff, an Kohlenstoff gebunden durch aromatische Gruppen (Phenylalanin, Tyrosin) ändert an dieser Tatsache nichts; auch Ersatz von Wasserstoff in der Amidogruppe (Sarcosin) bringt farbstofffällende Eigenschaften nicht hervor. Beim Arginnitrat, Histidinchlorhydrat entstehen Fällungen mit den Farbsäuren, z. B. Kristallponceausäure, jedoch nicht mit basischen Farbstoffen. Die salzsaure Glutaminsäure liefert dagegen mit den meisten basischen Farbstoffen Niederschläge. Das Gleiche gilt von der salzsauren Asparaginsäure. Die freien Glutamin- oder Asparaginsäuren fällen jedoch nicht. Man muß also annehmen, daß in den freien Säuren die Aminogruppe eine Karboxylgruppe sättigt, wodurch der Charakter der einbasischen Säuren auftritt. Wird aber die Amidogruppe durch andere Säuren, wie Salzsäure, abgesättigt, so reagiert die Säure als eine zweibasische, vermag also wie eine solche, z. B. Oxalsäure, schwer lösliche Salze zu bilden. Wird der Wasserstoff der Aminogruppe in Aminosäuren durch aromatische Reste ersetzt, so erlangen die Stoffe, z. B. Phenylglycin, die Eigenschaft, sowohl basische Farbstoffe zu fällen, wie auch mit Farbsäuren Verbindungen einzugehen. In noch stärkerem Maße ist diese Eigenschaft beim Dipeptidphenylglycinylphenylglycin ausgebildet; sie tritt auch bei der Anthranilsäure auf. „Die Eigenschaft, gleichzeitig mit basischen Farbstoffen oder Farbsäuren schwer- oder unlösliche Verbindungen einzugehen, kommt nur jenen Körpern zu, welche

den aromatischen Kern an Stickstoff gebunden enthalten und zugleich gleichmäßig amphoteren Charakter zeigen, d. h. weder hervorragend sauer, noch hervorragend basischer Natur sind. Merkwürdigerweise hat jedoch Tryptophan, obwohl es als Indolderivat Stickstoff am aromatischen Kern gebunden enthält, keine fällenden Eigenschaften für Farbstoffe."

Da vom Harnstoff und seinen Abkömmlingen einzelne als Bestandteile des Eiweißmoleküles aufzufassen sind, wie Guanidin, wurden auch diese Stoffe geprüft. Harnstoff, Ureide und Diureide besitzen keine farbstofffällenden Eigenschaften, Biuret und Monophenylharnstoff schlagen jedoch basische Farbstoffe nieder. Das Guanidin liefert in Form der Salze mit den Farbsäuren Niederschläge. Das Fällungsvermögen des Guanidins, des Arginins und Hystidins auf Farbsäuren wird auf die Gruppe —N—C—N— zurückzuführen sein, gleichzeitig muß freilich noch eine freie Amidogruppe vorhanden sein, da Kreatin keinerlei Fällungen liefert.

Damit wäre das Verhalten der Wolle und Seide gegen saure Farbstoffe erklärt. Unter den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper finden sich also einige, welche im stande sind, saure Farbstoffe bezw. deren Farbsäuren in schwer löslicher Form zu binden. Andere Spaltstücke wiederum vermögen in Gegenwart von Salzsäure basische Farbstoffe zu fällen. Es gibt auch Substanzen, die in naher Beziehung zu Spaltprodukten der Eiweißkörper stehen. Ihnen kommen amphotere Färbeeigenschaften zu; sie vermögen saure wie basische Farbstoffe zu binden. Von weiteren Eiweißkörpern vermögen Elastin und Spongin weder saure noch basische Farbstoffe zu binden, es scheint ihnen der amphotere Charakter, die basenbindenden wie säurebindenden Gruppen zu fehlen. Auch Seidenleim fällt, wie schon aus seiner Anwendung als Zusatz beim Färben der Seide hervorgeht, Farbstoffe nicht.

Die Spaltungsstücke der Eiweißkörper vermögen auch mit Beizen, wie Tannin und Aluminiumsulfat, zu reagieren. Niederschläge mit den genannten Stoffen liefern Tyrosin, Asparagin und Anthranilsäure.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure erhält Tierfaser große Lichtempfindlichkeit, wird gelb im Licht. Von den Spaltprodukten zeigen nur zwei diese Erscheinung: Tyrosin und insbesondere Tryptophan. Salzsaures Tryptophan, mit Natriumnitrit versetzt, gibt mit sodaalkalischen Azofarbstoffkomponenten lebhafte Färbungen, so mit R- und G-Salz, Chromotropsäure. Tryptophan enthält nun keine diazotierbare Amidogruppe, sondern nur eine primäre aliphatische Amido-

gruppe. Die Farberscheinung wird also wohl nicht auf Kupplung beruhen und Wolle wird keine diazotierbare Gruppe enthalten.

Tyrosin gibt bei gleicher Behandlung keine Färbungen, auch nicht Phenylalanin. Auf die Gelbfärbung des Tryptophans durch salpetrige Säure im Licht dürfte auch die früher geübte Gelbfärbemethode der Seide, die Mandarinage, zurückzuführen sein.

Struktur und Färbevermögen.

Für färbetheoretische Betrachtungen ist es von großer Wichtigkeit zu wissen, ob die Struktur der Tierfaser das Färbevermögen beeinflußt. Nach v. Georgievics[1]) ist diese Frage zu bejahen. Er hat Wolle durch Tränken mit Leimlösung, Trocknen und Zerstoßen der spröden Masse in Pulver verwandelt. Nach der Entfernung des Leims wurde im Vergleich mit gewöhnlicher Wolle ausgefärbt. Es zeigte sich, daß die faserige Struktur nicht nur die Aufnahme einer größeren Farbstoffmenge, sondern auch deren bessere Fixierung bedingt.

Auch der feinere mikroskopische Bau der Wollfaser ist von Wichtigkeit. Die äußere Rinden-(Schuppen-)Schicht wird in der Kälte wenig oder gar nicht angefärbt, das Mark viel intensiver. Die kutikularen Schuppen besitzen also nach Löbner[2]) und nach Behrens[3]) ein geringeres Anfärbevermögen. Wird das Wollhaar gequetscht, so daß die Farblösung direkt zum Marke dringen kann, so zeigen die gequetschten Stellen stärkere Farbstoffaufnahme. Noch ausgeprägter ist dies Verhalten bei den „toten" Haaren, den Stichelhaaren und der Sterblingswolle. Diese färben sich zum Teil gar nicht, zum Teil ungleichmäßig an. Nach Gillet[4]) enthält nur der „lebende" Anteil des Wollhaares den die Färbung bedingenden protoplasmaartigen Körper.

Auf die kutikularen Schuppen des Wollhaares wird bekanntlich die Verfilzung der Wollhaare zurückgeführt. Wie Reiser gefunden hat, wird Wolle, die man in der Lage, in der sie gewachsen ist, zusammenbindet, nicht durch Walke verfilzt, wohl aber, wenn man Teile eines und desselben Wollbüschels so legt, daß sich die Schuppen wie Widerhaken verfangen können. Nach Justin-Mueller[5]) wird

---

[1]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 173; Lehnes Färberzeitung 1893/94, 329.

[2]) Löbner, Studien an Wolle, S. 183.

[3]) Behrens, Chemikerzeitung 1903, 1252—1254.

[4]) Gillet, Rev. mat. 1899, 157—164.

[5]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 4, 14, 256 [1905].

aber auf diese Weise nicht erklärt, warum beim Walken Alkalien bezw. alkalisch wirkende Körper oder Säuren zugegeben werden müssen[1]). Die Rolle dieser Zusätze ist Ueberführung der Fasern in einen dem Gel nahen Zustand, da ja auch schon bei langem Kochen Verfilzung eintritt. Bezüglich des von Justin-Mueller behaupteten Gelzustandes der Faser macht Knecht[2]) darauf aufmerksam, daß dann Aufschwellen der Faser beobachtet werden müßte, es tritt aber nur ein Plastischwerden ein[3]). Die Walktheorie Justin-Muellers[4]) ist unhaltbar. Auch Seide müßte nach der Theorie dieses Autors in einen dem Gel nahen Zustand geraten; die Seide ist aber nicht walkfähig.

Zacharias[5]) will aus dem die Walkfähigkeit schädigenden Einfluß gewisser Farbstoffe schließen, daß diese letzteren die Quellungsfähigkeit herabsetzen. Knecht[6]) konstatiert, daß nur die auf Chrombeize gefärbten Farbstoffe die Walke beeinträchtigen. Von der chromierten Wolle aber ist bekannt, daß sie sich weniger gut walken läßt als gewöhnliche, es sind also nicht die Farbstoffe, sondern die Beize die Ursache der schlechten Walkbarkeit. Chlorierte Wolle hat auch die Filzfähigkeit verloren, aber an Verwandtschaft zu Farbstoffen gewonnen. Nach Justin-Mueller würde diese Steigerung der Affinität dem Umstande zu danken sein, daß die chlorierte Wolle (wie mercerisierte Baumwolle) sich mehr dem Gel nähert wie unbehandelte Wolle. Die Geltheorie vermag aber nicht das gänzliche Ausbleiben der Filzfähigkeit zu erklären.

Nach Witt[7]) sprechen für starre Lösung der Farbstoffe in der Faser verschiedene physikalische Eigenschaften der gefärbten Faser. So ist das Fuchsin in Substanz grün, in Lösung rot, ebenfalls rot ist aber auch die mit Fuchsin gefärbte Faser. Wird jedoch nach v. Georgievics Fuchsin sehr fein gepulvert, so erhält man ein rotes Pulver; überfärbt man die Faser, so zeigt sie grünen Bronzeglanz; dies sind Eigenschaften, die nicht für den gelösten Zustand sprechen. Ein ferneres Argument von Witt für die Lösungstheorie sind die Fluores-

[1]) Ohne Alkalien wird der Wollfilz hart, die Alkalien erleichtern das Durchkneten, da sie schlüpfrig machen. Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 27.

[2]) Knecht, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 359.

[3]) Vergl. z. B. Binz, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 271.

[4]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 251—252, 305 [1904].

[5]) Zacharias, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 276.

[6]) Knecht, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 360.

[7]) Witt, Lehnes Färberzeitung 1890/91, S. 1.

cenzfarben. Rhodamine und Eosine fluoreszieren nur in Lösung; da sie auch auf der Faser fluoreszieren, wird Lösung in der Faser wahrscheinlich. Wie v. Georgievics[1]) betont, fluoresziert aber z. B. Fluoreszein zwar auf Seide, nicht aber auf Wolle — Witt selbst hat übrigens betont, daß je nach dem Lösungsmittel Fluoreszenz auftritt oder nicht —, Rhodamin in Chloroform und Amylalkohol, in Aether nicht, und während man auf einer feinen glänzenden Alpakawolle fluoreszierende Färbungen erhält, treten solche bei gewöhnlicher Schafwolle nicht auf. Der Glanz des Materials ist die Ursache. Uebrigens gibt es Fluorescenz nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Aggregatzustand, so beim Flußspat, Baryumplatincyanür u. s. w. Weber[2]) endlich hat noch konstatiert, daß Rhodamin in Siedehitze nicht fluoresziert, wohl aber beim Erkalten. Er hält die Fluoreszenz für eine zu komplizierte Erscheinung, als daß man sie als Beweismittel bei einer Färbetheorie benützen könnte.

Die Wollfaser soll nach Behrens[3]) durch Färben nicht dichroitische Eigenschaften erlangen können. Behrens folgert hieraus eine regellose Anlagerung des Farbstoffs an die amorphe oder nach Art gleichachsig krystallisierter Körper gebaute Tierfaser. Seine Versuche stehen im Gegensatz zu denen von Fox[4]), der bei 180 Ausfärbungen von sauren, basischen und substantiven Farbstoffen auf Wolle 40 % dichroitisch fand. Seide wird auch dichroitisch. Den Betrachtungen von Behrens ist durch diese Feststellung jeder Boden entzogen.

Die Temperatur der Färbebäder ist für den Färbevorgang von außerordentlicher Bedeutung[5]). Während Seide sich etwa bei 60 bis 80° am besten anfärbt, ist für Wolle meist die Siedetemperatur (90 bis 100°) erforderlich. In Mischgeweben hat man es durch Regulierung der Temperatur in der Hand, die Farbe auf die eine der Faserarten zu treiben. Vielfach werden Färbungen verglichen, die bei einer und derselben Temperatur erzeugt worden sind, z. B. sind Wolle, Seide und Baumwolle kalt gefärbt worden. Solche Versuche beweisen wenig für die typischen, kunstgerecht ausgeführten Färbungen; Kaltfärbungen von Wolle können nicht als normale Färbungen angesehen werden.

---

[1]) v. Georgievics, Gewerbemuseum 1894, 356.

[2]) Weber, Lehnes Färberzeitung 1893/94, 205.

[3]) H. Behrens, Chemikerzeitung 1903, 1252—1254.

[4]) Fox, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 4, 257—259 [1905].

[5]) Man vergleiche auch die im Kapitel Tierfaser und basische Farbstoffe erwähnte Untersuchungen von Dreaper und Wilson.

Basische Farbstoffe und Pflanzenfaser.

Die basischen Farbstoffe haben nur geringe Verwandtschaft zur Zellulosefaser. Kaltes Waschen genügt meist schon, um die Färbung wieder vollständig zu entfernen. In der farblosen Auflösung der Fuchsinbase färbt sich Baumwolle, im Gegensatz zu Wolle, nicht an, ein Unterschied im Verhalten der verschiedenen Faserarten, den Liebermann[1]) schon 1866 zur Erkennung der Fasern benutzt hat. Dennoch sind Beobachtungen über das Anfärben von Baumwolle mit solchen Farbstoffen für färbetheoretische Betrachtungen verwertet worden. Zu einer brauchbaren Färbung gehört nun aber zum mindesten eine gewisse Wasch- oder Wasserechtheit. Leider existieren keine Normen, nach denen man unter Vergleich der Echtheitsgrade abgrenzen könnte, was als wirkliche Färbung angesehen werden kann.

C. O. Weber[2]) behauptet, daß Baumwolle das Farbsalz als solches aufnimmt, die Säure bleibt nicht im Bad. Nach Georgievics wird aber Fuchsinlösung von Baumwolle ganz wie von Wolle aufgenommen, das heißt also, die Säure bleibt im Bade, die Farbbase oder dergl. geht an die Faser. Zu gleichen Ergebnissen ist jüngst Freundlich[3]) gekommen. Die Zellulosefaser vermag also eine Trennung von Säure und Basis zu bewirken. Knecht[4]) hat gezeigt, daß beim Auftropfen von Fuchsinlösung auf Filtrierpapier ein roter Fleck mit farblosem Hof entsteht. Letzterer enthält die Hälfte der Säure des Fuchsins. Der rote Fleck wird umso kleiner, je verdünnter die Lösung ist, dementsprechend wächst die Größe des Hofes. Der Dissoziationsgrad ist also von Bedeutung. Dies zeigt sich an alkoholischen Lösungen basischer Farbstoffe. Sie geben keinen Hof und haben kein Färbevermögen. Salzsäurezufuhr zur Lösung des basischen Farbstoffs läßt den Hof verschwinden. Die gleichen Erscheinungen treten auf, wenn man das Aufsteigen von Farblösungen und Wasser in Kapillarröhren vergleicht. Die Steighöhe des Wassers ist größer.

Eigenartige Farbänderungen zeigen die Lösungen der Farbbasen in organischen Lösungsmitteln beim Auftropfen auf Filtrierpapier.

---

[1]) Liebermann, Dinglers polytech. Journ. **181**, 133 [1886]. Schützenbergers Farbstoffe S. 161.

[2]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 1893/94, 185; 1893/94, 22.

[3]) Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem. 1907, 284—312.

[4]) Knecht, Lehnes Färberzeitung 1899, 60—61.

Michaelis[1]) konstatiert, daß die rotbraune Benzollösung der Nilblaubase einen blauen Fleck auf Filtrierpapier gibt[2]). Er erklärt das Phänomen als starre Lösung. Heidenhain[3]) hat jedoch nachgewiesen, daß Kohlendioxyd der Luft die Blaufärbung hervorruft, denn auch die Lösung im Reagenzglas wird von der Oberfläche aus blau. Starre Lösung kommt nach Heidenhain nicht in Frage, denn die basischen Farben färben die Gewebe aus alkoholischer Lösung besser an, als aus wäßriger, obwohl sie in Alkohol leichter löslich sind.

Nach Suida kann zwar Zellulose in neutralem Bade ziemlich bedeutende Mengen basischer Farben aufnehmen, die wasserecht fixiert sind, so zwar, daß beim Spülen das Spülwasser ungefärbt bleibt. Beim Pressen aber und Drücken treten, wie mikroskopische Untersuchung lehrt, Farbstoffpartikel aus der Faser aus. Es findet eine Dissoziation des Farbsalzes statt, vielleicht in der Faser erst, aber das entfärbte Bad reagiert neutral[4]), weil die Säure an Asche gebunden wird. Dieses Verhalten steht also im Gegensatz zu dem der Tierfaser. Die Baumwolle wirkt als Katalysator, wie sie dies z. B. auch beim Zusammenbringen von Benzoylchlorid und Natronlauge tut. Während diese beiden Stoffe miteinander geschüttelt allmählich erst reagieren, ist bei Gegenwart genäßter Baumwolle die Reaktion in einigen Minuten zu Ende, ohne daß die Baumwolle merklich verändert war.

Durch Jute werden nach Appleyard[5]) die basischen Farben unter quantitativer Spaltung fixiert; die Säure bleibt im Bade. Nach Hurst[6]) kann sich Jute auch mit den ungefärbten Basen der basischen Farbstoffe stark anfärben.

Weber[7]) hat Nachtblau auf Baumwolle gefärbt und durch

---

[1]) L. Michaelis, Pflügers Arch. **97**, 634—40 [1903]; Chem. Zentralbl. 1903, II, 608.

[2]) Freundlich hat bei seinen Versuchen über das Färben von Kohle mit basischen Farbstoffen gefunden, daß Spuren von Benzol im Wasser gelöst, diesem die Fähigkeit, Farbstoff der Kohle zu entziehen, erteilen. Obwohl trockenes Benzol die Kristallviolettbase mit bräunlicher Farbe löst, ist die Lösungsfarbe beim wasserhaltigen Benzol bezw. benzolhaltigen Wasser violett; die bräunliche Benzollösung nimmt übrigens durch Alkoholzusatz violetten Farbton an.

[3]) M. Heidenhain, Pflügers Arch. **100**, 217—241 [1903]; Chem. Zentralbl. 1904, I, 116—117.

[4]) Nach Freundlich (man vergl. oben) ist das Bad sauer. Offenbar ist Heiß- bezw. Kaltfärben die Ursache der verschiedenen Versuchsergebnisse.

[5]) Appleyard, Dy. Col. 1902, 101—103.

[6]) Hurst, Rev. mat. 1902, 120.

[7]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 1893/94, 186, 201.

Ueberfärbung mit Naphtolgelb S ein Grün erhalten. Wird Nachtblau auf tannierter Baumwolle gefärbt, so ist Farbenänderung durch Naphtolgelb S nicht möglich. Im ersteren Falle ist der Farbstoff unverändert in der Faser, daher der Lackbildung fähig; im zweiten Falle kann der Tanninnachtblaulack nicht mehr reagieren. Die Aufnahme basischer Farben ließe sich also durch Wittsche starre Lösung erklären.

Saure Farbstoffe und Pflanzenfaser.

Von den sauren Farbstoffen gilt fast das gleiche, wie von den basischen. Sie färben Baumwolle im allgemeinen nicht oder nur sehr unvollkommen an. Unter diesen Umständen haben quantitative Untersuchungen über die Aufnahme von Pikrinsäure durch Baumwolle, wie sie z. B. Schmidt[1]) durchgeführt hat, geringen Wert. Wie bei den basischen Farbstoffen hat sich ergeben, daß die Aufnahme gesetzmäßig vor sich geht, aus verdünnter Lösung wird mehr aufgenommen, als aus konzentrierter Lösung. Es geht die Aufnahme vollkommen parallel dem Aufnahmevermögen der Kohle. Es ist daraus der Schluß gezogen worden, daß der Färbevorgang auf Kohle genau so verläuft, wie auf Baumwolle und Seide. Auf die Berechtigung dieser Anschauung wird noch zurückzukommen sein.

Einige Beobachtungen über die Aufnahme saurer Farben durch Baumwolle sind von Michaelis[2]) — wie bei den basischen Farbstoffen — als Phänomen der starren Lösung gedeutet worden. So gibt die gelbe Benzollösung des Eosins auf Filtrierpapier einen roten Fleck, die rote alkoholische fluoreszierende Lösung gibt einen roten, nicht fluoreszierenden Fleck. Die stark verdünnte essigsaure blaue Lösung des Kongofarbstoffs färbt Filtrierpapier rot. Heidenhain[3]) faßt diese Erscheinung als Salzbildung auf, nimmt chemische Bindung zwischen Zellulose und Farbsäure an. Die Alkalisalze des Kongo- und des Benzopurpurins B werden durch Salzsäure und Essigsäure blau, die Zellulosefärbung nur durch Salzsäure. Der Kongofarbstoff (Farbsäure) ist in allen OH-haltigen Lösungsmitteln blau.

Diese Versuche können nicht viel beweisen. Wie schon hervorgehoben, handelt es sich gar nicht um echte Färbungen, dann ist auch noch zu bedenken, daß man niemals reine Zellulose zur Ver-

---

[1]) Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 60 [1894].

[2]) Michaelis, Pflügers Arch. a. a. O.

[3]) Heidenhain, Pflügers Arch. **100**, 217—241 [1904, I, 116—117].

fügung hat. Die Aschebestandteile können von Einfluß auf das Resultat sein.

Es gibt übrigens saure Farbstoffe, die tatsächlich in saurem Bade Baumwolle anfärben. Ganswindt[1]) macht z. B. das Curcumin S namhaft; färbt man im sauren Bade dieses Farbstoffes Wolle und Baumwolle nebeneinander, so wird fast nur die Baumwolle angefärbt.

Substantive Farbstoffe und Pflanzenfaser.

Die substantiven Baumwollfarbstoffe fixieren sich auf Baumwolle in befriedigender Weise, wenn auch ihre Wasch- und Wasserechtheit ihrer Färbungen nicht diejenige der sauren Farbstoffe auf Wolle erreicht. Man hat anfangs die merkwürdige Eigenschaft, ohne Beizen auf Baumwolle zu ziehen, bei diesen Farbstoffen aus ihrer Konstitution erklären wollen. So hat Erdmann[2]) ihnen Chinonstruktur zugeschrieben. Das Zellulosemolekül soll sich an Stelle der doppelten Bindung an den Kohlenwasserstoffrest addieren, ähnlich wie schweflige Säure an Derivate des Chinons.

Aus der Fixierung von Benzidin aus seinen Salzlösungen hat man ebenfalls, wie noch bei Besprechung der Einwirkungen von Basen auf Zellulose zu zeigen sein wird, auf chemische Bindung geschlossen.

Da die substantiven Farbstoffe häufig Sulfogruppen enthalten, hat man bei diesen Farbstoffen auch einfache Salzbildung zwischen der Sulfogruppe und dem Zellulosemolekül angenommen. So nimmt R. Meyer[3]) die Fixierung des Chrysophenins und Diamingoldgelbs vermittels der Sulfogruppe an, nachdem sich herausgestellt hatte, daß diese Farbstoffe völlig alkyliert sind, keine freie Phenolgruppe enthalten.

Nach Weber[4]) — Untersuchungen von Gnehm bestätigen dies — werden aber die substantiven Farbstoffe als Salze auf der Faser fixiert, sie werden aus alkalischem oder neutralem Bade gefärbt. Sie sind ebenso säureempfindlich auf der Faser wie in Lösung; auch hat die Baumwolle keine Amidogruppen, die Farbsäuren binden könnten. Auf der Faser lassen sich Barytlacke und Lacke mit basischen Farben darstellen. Die substantiven Farben wirken wie

[1]) Ganswindt, Praxis u. Theorie der Färberei, II. Teil, S. 5.

[2]) Erdmann, Chem. Ind. 1896, 6.

[3]) R. Meyer u. Schäfer, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3355 [1894]. R. Meyer u. J. Maier, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2972 [1903].

[4]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 1893/94, 203.

Tannin. Dieses Lackbildungsvermögen hat gar nichts mit der Eigenschaft, Baumwolle substantiv zu färben, zu tun. Wenn nun, nach Schultz[1]), die Verwandtschaft der Benzidinfarben zur Baumwollfaser so weit geht, daß sie als Beize für andere Teerfarben dienen können, so könnte man, nach Weber, mit demselben Rechte von einer Verwandtschaft des Tannins zur Baumwolle reden.

Nach Witt[2]) ist das Anfärben der Baumwolle mit substantiven Farben ein sehr einfacher und durchsichtiger Fall der „starren" Lösung. Weber hält jedoch Witts Auffassung für unzutreffend; nimmt man ein besonderes Lösevermögen der Zellulose für Benzidinfarben an, so muß man ein solches auch für salpetrige Säure, Phenole, aromatische Basen annehmen. Denn die substantiven Farben sind zum Teil „Entwicklungsfarben". Da mit Salzen auf der Faser Lackbildung mit den Benzidinfarben vorgenommen werden kann, müßten auch diese Salze in der Zellulose löslich sein. Für Witt ist die Lösefähigkeit der Zellulose die Hauptsache. Nach Weber ist das Wasser in den Zellräumen der Sitz der Färbung. Nach Witt müßte, so argumentiert Weber, wasserfreie und der Wasseraufnahme unfähige Baumwolle fähig sein, Farbstoffe zu lösen. Dinitrozellulose, die strukturell nicht von Baumwolle verschieden ist, färbt sich mit Benzidinfarben. Löst man sie jedoch in Aceton, scheidet sie durch Verdunsten des Lösungsmittels aus, so ist diese wasserfreie und strukturlose Dinitrozellulose nicht im stande, sich zu färben!

Die Zellräume sind der Sitz der Färbung: das heißt, es tritt nicht, wie Witt meint, eine osmotische Wanderung des Farbstoffs aus dem Farbbade in die Zellulose selbst ein, sondern in das in den Zellräumen enthaltene Wasser. Der Färbevorgang kommt zum Stillstand, sobald die osmotischen Drucke inner- und außerhalb der Faser ins Gleichgewicht gekommen sind. Da man Alkalien oder Salze dem Färbebade zusetzt, wird die Löslichkeit der Farbstoffe verringert, die Konzentration erhöht, damit steht der Farbstoff unter erhöhtem osmotischem Druck. Während des Färbevorganges werden die Zellräume mit heißer Farblösung gefüllt, beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff aus. Die Gegenwart der hygroskopischen Feuchtigkeit in der lufttrockenen Faser ist von hoher Bedeutung für die Brillanz der Farben. Entzieht man der Faser durch höhere Temperatur oder Alkohol alles Wasser, so werden die Nüancen stumpf, ja sie erfahren

[1]) Schultz, Steinkohlenteer II, 34, 2. Aufl.
[2]) Witt, Lehnes Färberzeitung.

eine bedeutende Aenderung, da die Farbstoffe im wasserhaltigen Zustande oft andere Farbtöne aufweisen, als im wasserfreien („Bügelechtheit") [1]).

Diese Vorstellung vom Färbephänomen hat Weber durch mikroskopische Untersuchungen zu stützen versucht. Die Bilder der gefärbten Fasern zeigen zahlreiche farblose Zellwände (Benzopurpurin), während der zentrale Kanal von Farbstoff erfüllt ist. Die Transfusionskanäle verwischen jedoch oft das Bild. Rötheli [2]) konnte die mikroskopischen Untersuchungen Webers an Baumwollfärbungen mit Kongo- und Benzazurin bestätigen. Haller [3]) behauptet jedoch, daß die Farbstoffanhäufungen im Zellinnern nichts weiter sind, als gefärbte Protoplasma-(Eiweiß-)fetzen. Die Innenwand der Baumwollfaser ist infolge ihrer Imprägnierung mit Proteinsubstanzen intensiv gefärbt.

Erinnert man sich der in der Einleitung angedeuteten Untersuchung von Crum über die tote Baumwolle, so wird die Webersche Anschauung recht einleuchtend. Besonders wenn man das Verhalten der gefärbten Faser gegen Wasser und Wäsche berücksichtigt. In vielen Fällen sind die Benzidinfarben wasserecht, reibt, quetscht oder drückt man aber die Faser, so tritt Farbstoff aus [4]); er scheint aus den Zellkanälen ausgepreßt zu werden.

Weber sucht die Tatsache, daß immerhin eine nur beschränkte Anzahl von Azofarbstoffen substantive Eigenschaften zeigt, durch die Annahme sehr niedriger Diffusionskoeffizienten zu erklären. Die Diffusionskoeffizienten der Säurefarbstoffe sind im Gegensatz hierzu sehr hoch. Wie Weber diese Diffusionskonstanten bestimmt hat, ist nicht angegeben in seiner Abhandlung. Derjenige Farbstoff geht am besten auf Baumwolle, der den kleinsten Diffusionskoeffizienten hat. Je leichter die Farbstoffe eindringen, umso leichter treten sie auch aus („Bluten").

So definiert Weber: „Mit Benzidinfarbstoffen ist die substantive Baumwollfärbung eine unter hohem osmotischen Druck des Farbbades in den Zellräumen der Baumwolle erzeugte, wäßrige Lösung eines

---

[1]) Justin-Mueller hat dies für Diaminblau 3 R experimentell festgestellt. Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 365 [1903].

[2]) Rötheli, Diss. 58.

[3]) R. Haller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 1907, 128.

[4]) Nach Suida u. v. Hoehnel (Lehnes Färberzeitung 1905, 105) z. B. ist die Zellwand gleichmäßig imbibiat, beim Drücken wird Farbstoff ausgequetscht. Nach De Mosenthal (Journ. Soc. Ind. **23**, 292) üben einzelne Zellulosefasern kapillare Kräfte nicht aus und die Cuticula ist stark porös.

Farbstoffs von sehr kleinem Diffusionsvermögen. Der Grad der Fixierung dieser Farbstoffe auf der Faser ist proportional der durch ihren kleinen Diffusionskoeffizienten bedingten Diffusionsträgheit."

Könnte man, so folgt aus diesen Angaben, den Diffusionskoeffizienten eines sauren Farbstoffs (auch die substantiven Farbstoffe gehören zu den sauren Farben) genügend verringern, so müßte er substantive Eigenschaften erhalten. Dies hat Weber in der Tat beim Crocein B bewerkstelligen können. Färbt man nebeneinander Baumwolle in einer Lösung des Natronsalzes und Barytsalzes dieses Farbstoffs aus, so liefert das rasch diffundierende Natronsalz nur blasse Rosafärbung, das langsam diffundierende Baryumsalz ein feuriges Scharlach. „Das Färbevermögen eines Säurefarbstoffes in der Art eines Benzidinfarbstoffes ist lediglich eine Funktion des Diffusionskoeffizienten dieses Farbstoffs."

Verwandte Vorstellungen über die Steigerung des osmotischen Drucks durch Alkalizusatz hat auch Behrens[1]) entwickelt. Er hat Benzoazurin bei Gegenwart von Natriumbikarbonat ausgefärbt. Bei Siedhitze soll letzteres dissoziieren, die Färbung also bei Gegenwart von Natronlauge vor sich gehen. Der Farbstoff steht unter gesteigertem osmotischen Druck und dringt daher leichter ein, geradeso wie Indigo in stark alkalischer Küpe tiefer eindringt als aus fast neutraler Küpe.

Die wichtige Rolle, welche Salzzusätze zum Färbebade beim Ausfärben mit substantiven Farben spielen, erklärt Dreaper[2]) durch die koagulierende, die Größe der Teilchen vermehrende Wirkung der Salze. Die Aggregate der Farbstoffmoleküle wachsen an Größe, sinken auf der Leiter der Lösungsstufen. Eine Lösung von Arsensulfür, die leicht filtrierbar ist, filtriert nicht mehr bei Salzzusatz. Also das bekannte Aussalzen.

Die Diffusionstheorie Webers ist durch v. Georgievics[3]) lebhaft bekämpft worden. Er vermißt die Beweise für die Verschiedenheit der Diffusionskoeffizienten. Ferner bestreitet er die Wichtigkeit der Zellräume. Gefällte Zellulose und Baumwolle sollen unter sonst gleichen Umständen gleiche Farbmengen aufnehmen. Der Autor selbst hat übrigens schon in seiner Abhandlung Zweifeln Ausdruck gegeben, ob man gefällte Zellulose als identisch mit Baumwolle betrachten darf. Es muß ferner darauf hingewiesen werden, daß v. Georgievics früher beträchtliche Verschiedenheiten im Färbe-

[1]) Behrens, Chemikerzeitung 1903, 1252—1254.
[2]) Dreaper, Rev. mat. 1905, 133.
[3]) v. Georgievics, Chemikerzeitung **26**, 129 [1902].

vermögen strukturloser und faseriger Baumwolle beobachtet haben will, oben erwähnter Webers Versuch mit der Dinitrozellulose wird also nicht als Argument hinfällig.

Krafft[1]) führt die Fixierung der substantiven Baumwollfarbstoffe auf deren kolloide Eigenschaften zurück. Diese sich unzersetzt auf der Faser fixierenden und auf derselben genau wie im freien Zustande reagierenden Farbstoffe geben ungeheuer große scheinbare Molekulargewichtswerte; Benzopurpurin z. B., für das sich 724 berechnet, über 3000. Sie zeigen vollkommen kolloidalen Charakter, geben mit wäßrigen Wassermengen Schleime, lassen sich wie andere Kolloidsubstanzen aber aussalzen. Der Diffusion unterworfen, sowohl heiß wie kalt, ist ein Uebertreten der Farbstofflösung aus dem Pergamentschlauch auch nach Wochen nicht zu beobachten, wohl aber findet z. B. beim Benzopurpurin und Azoblau Spaltung statt, Alkali diffundiert durch die Pergamenthaut. Im Gegensatz zu diesen substantiven Farbstoffen diffundieren Fuchsin, Methylviolett, Methylenblau schon nach 1 bis 2 Stunden. Die Färbungen vermittels der direkten Baumwollfarbstoffe dürfen als trockene Membranen bezeichnet werden.

Gnehm[2]) führt gegen die Krafftsche Kolloidaltheorie folgenden Versuch ins Feld. Kocht man mit Benzopurpurin gefärbte Baumwollstränge mit Wasser ab, so wird die Farbe nur bis zu einer bestimmten Grenze abgezogen. „Die Färbung ist vollendet, wenn zwischen dem Innenraum und dem Aeußeren der Zelle Gleichgewicht eingetreten ist.“ Wird ein mit Benzopurpurin gefärbter Strang mit einem ungefärbten zusammen gekocht, so tritt nach zwei Tagen Nüancengleichheit auf beiden Strängen ein. Dieser Befund steht im Widerspruch zur Krafftschen Theorie der Kolloidalfällungen. Denn wenn die Färbung im gefärbten Strang eine Fällung ist, so ist nicht einzusehen, warum erst Lösung und dann wieder „Niederschlagen“ erfolgen soll. Immerhin ist auch nach Gnehm der kolloidale Charakter der direktziehenden Farbstoffe ein wesentlicher Faktor beim Zustandekommen der Färbung. Den Kolloidalcharakter der substantiven Farben hat auch Biltz durch experimentelle Studien nachweisen können. Doch teilt Biltz auch nicht die Anschauungen von Krafft über Membranbildung, sondern glaubt an eine Absorption der kolloidalen Farbstoffe durch kolloidale Faser.

---

[1]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1618 [1889].

[2]) R. Gnehm u. F. Kaufler, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 345 [1902].

Nach Zacharias[1]) und Justin-Mueller[2]) ist der kolloidale Charakter der Faserstoffe von grundlegender Bedeutung für die Fixierung nicht bloß der substantiven, nein aller Farbstoffe auf allen Fasern. Als einen Beweis für diese Anschauung führt Justin-Mueller die zuerst von P. Wilhelm[3]) gefundene Tatsache an, daß nämlich ein sehr feuchtes Dämpfen der auf Baumwollstoff gedruckten Diaminfarben unter Beigabe von Glyzerin zur Druckfarbe bessere Fixierung bewirkt als trockenes Dämpfen. Die Fasern quellen nach Justin-Mueller und nehmen im gequollenen, „dem Gel nahen Zustande" die Farbstoffe besser durch Absorption auf.

Daß die Aufnahme substantiver Farben in der Tat den Gesetzen der Absorption folgt, ist durch quantitative Untersuchungen von v. Georgievics[4]) und Biltz[5]) bewiesen worden. Wieder ergab sich die Formel $\frac{\sqrt{\text{C-Flotte}}}{\text{C-Faser}}$ oder $\frac{C^N\text{-Faser}}{\text{C-Flotte}}$ als richtig.

Nach Justin-Mueller[6]) sind nur die reibechten, substantiven Farbstoffe durch Absorption befestigt. Die abreibenden sind durch Adhäsion in den Poren und auf der Faser abgelagert.

In ihrem Verhalten nahe verwandt den eigentlichen substantiven Farbstoffen sind die sogenannten Schwefelfarbstoffe. Sie werden ganz wie diese entsprechend der eben erwähnten Formelgleichung aufgenommen. Biltz[7]) hat dies durch quantitative Versuche festgestellt. Er betont auch den Kolloidalcharakter der Schwefelfarben. Bei 10- bis 14tägiger Dialyse der Auflösungen von Immedialfarbstoffen in Schwefelalkalilaugen gelingt es, kolloidale Lösungen zu erhalten. Die kolloidalen Lösungen sind gegen Elektrolyte sehr empfindlich, z. B. gegen Chlorbaryum. Negativ geladene Kolloide, wie Antimonsulfid, lassen die kolloidalen Lösungen intakt, positiv geladene, wie Chromoxyd, Zirkonoxyd, fällen. Die völlige gegenseitige Ausfällung ist an bestimmte Mengenverhältnisse der Reagentien geknüpft. Die reinen kolloidalen Lösungen färben als Lösungen irreversibler Kolloide kaum. Technische Lösungen verhalten sich wie

---

[1]) Zacharias, a. a. O.

[2]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 251 [1904].

[3]) P. Wilhelm, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 55 [1905].

[4]) v. Georgievics u. Loewy, Wiener Monatsh. **15**, 705 [1895]; **16**, 345 [1895].

[5]) Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2963—2973 [1905].

[6]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 365 [1903].

[7]) Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2973—2977 [1905].

die substantiver Farbstoffe. Hydrogele von Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3 und SuO_2 können die Faser substituieren.

Es fragt sich, ob die Kolloidallösungen von Biltz die Schwefelfarben als Sulfhydrate oder Disulfide enthalten. Man muß wohl bei der leichten Oxydierbarkeit und dem mangelnden Färbevermögen das letztere annehmen. Die technischen Lösungen enthalten die Farbstoffe als Sulfhydrate, werden offenbar auch als Kolloide aufgenommen. Den Schwefelfarben eigentümlich ist die nachträgliche Oxydation durch den Luftsauerstoff, wodurch sie den Uebergang zu eigentlichen Pigmentfarben darstellen.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. haben in ihrem Werke „Die Thiogenfarbstoffe" auf die außerordentlich starke Affinität hingewiesen, die Schwefelfarbstoffe als Leukoverbindungen für Zellulose besitzen, eine Verwandtschaft, die beträchtlich höher ist als die des Indigo. Sie machen ferner aufmerksam auf die im Gegensatz zu Indigofärbungen große Reibechtheit der Sulfinfarbenfärbungen. Sie kommen daher zu der Anschauung, daß eine chemische Verbindung zwischen Leukoschwefelfarbstoff oder Schwefelfarbstoff einerseits und Zellulose anderseits zu stande kommt. Den Merkaptanen, Di- und Polysulfiden — die Schwefelfarbstoffe enthalten nach herrschender Anschauung derartige Atomgruppierungen — entsprechen der Schwefelkohlenstoff und die Xanthogensäure $CS{<}^{SH}_{OH}$. Nun reagiert Zellulose als Natronsalz mit größter Leichtigkeit schon in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung des Xanthogensäureesters $CS{<}^{S\,\text{Zellulose-Radikal}}_{ONa}$ (Viskose). Man könnte also annehmen, daß in den Schwefelfarben der Komplex $>C-S-$ mit Zellulose zum Aether der Zellulose $>C-S-$ Zellulose-Radikal zusammentritt, eine chemische Verbindung der Zellulose und darum von großer Echtheit[1]).

Die Höchster Farbwerke führen folgendes Experiment zur Stütze ihrer Anschauung an. Wird die schwefelalkalische Lösung eines Schwefelfarbstoffes (Thiogenschwarz M. konz.) mit einer schwefelalkalischen Viskoselösung gemischt, so fällt der Farbstoff quantitativ in Verbindung mit Zellulose heraus. Dies geschieht auch bei stark schwefelalkalischen Lösungen, in denen der leicht lösliche Farbstoff in Lösung bleiben sollte. Andere Kolloide, Leim und Wasserglas, bewirken die Erscheinung nicht.

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 4, 465.

Diese Beobachtungen lassen jedoch auch eine andere Deutung zu. Durch die stark alkalische Farbflotte wird die Faser offenbar mercerisiert, so erklärt sich die höhere Affinität zu Farbstoffen. Viskose ist keine typische Zellulose mehr, sondern ein Hydratationsprodukt, ihr Verhalten ist nicht mit dem der Baumwolle vergleichbar.

Die Aufnahme von Küpenfarbstoffen wird im allgemeinen als ein rein mechanisches Phänomen angesehen. Die Faser saugt sich voll; in und auf der Faser findet die Oxydation statt und, wie Justin-Mueller[1]) es nennt, der Farbstoff ist durch Adhäsion befestigt. Daher ist er auch wenig reibecht, weil er nicht durch Absorption fixiert ist.

Für die Klasse der Entwicklungsfarben hat Weber einfache Fixierung in den Zellräumen wie bei anderen substantiven Farben angenommen. Cross und Bevan[2]) folgern im Gegenteil chemische Bindung. So ist die Verbindung von Primulin mit Zellulose so beständig, daß die Base ohne Verlust auf der Faser diazotiert und gekuppelt werden kann. Aus der Tatsache, daß die Diazoverbindung auf der Faser sehr viel lichtempfindlicher ist als in Substanz, folgern sie feste Lösung in der kolloidalen Faser. Diese Anschauungen schließen sich eigentlich aus. Die größere Lichtempfindlichkeit läßt sich ungezwungen durch die feine Verteilung auf große Oberfläche erklären[3]).

Als eine Pigmentfärbung wird man mit Weber[4]) auch die intensiv blauschwarze Färbung ansehen, die Jutefaser beim Einlegen in eine Ferrichlorid-Ferricyankaliumlösung erfährt. Die Entdecker der schönen Reaktion, Cross und Bevan[5]), sind freilich anderer Ansicht. Die Lösung wird in bestimmten Molekularproportionen aufgenommen. Da Ferrichlorid und Ferricyanid jedes für sich allein nur schlecht von der Faser aufgenommen werden und die Faser durch diese Stoffe nur mittelblau wird, nicht schwarzblau, ist nach Cross und Bevan Reduktion durch die Faser nicht anzunehmen, besonders da auch Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, in der Lösung das Resultat nicht beeinflussen. Die Faser nimmt das Ferriferricyanid

---

[1]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 2, 366 [1903].

[2]) Cross u. Bevan, Zellulose 1905, 297.

[3]) Entwicklungsfarben sind allgemein nach Dreaper (Journ. Soc. Ind. 13, 96) echter als bei direkter Auffärbung der Farbstoffkombinationen.

[4]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 1893/94.

[5]) Cross u. Bevan, Zellulose 1895, 124; Researches II, 125; vergl. auch Rötheli, Diss. 34.

als Ganzes auf — eine mehr physikalische Reaktion, starre Lösung infolge kolloidalen Isomorphismus. — Die Konstitution der charakteristischen Gruppen dieser Lignozellulose (Jute) ist die Ursache, daß Desoxydation stattfindet: Begierde der ungesättigten, chinoiden Komponente nach Sauerstoff. Preußischblau wird in höchst hydrierter Form gebildet und in fester Lösung gleichmäßig in der Fasersubstanz verteilt.

Es ist nicht verständlich, wieso einmal starre Lösung und dann wieder chemische Wirkungen eintreten sollen, umsomehr als der Faser keine reduzierenden Wirkungen zugeschrieben werden!

Pflanzenfaser und Säuren.

Die Wolle und Tierfaser überhaupt werden von verdünnten Säuren nur langsam angegriffen, wie die Karbonisation der Halbwolle zwecks Gewinnung von Kunstwolle beweist. Die Baumwolle dagegen, wie aus der Durchführbarkeit eben dieser Karbonisationsverfahren hervorgeht, wird durch verdünnte Säuren zerstört, die Fasern zerfallen zu einem feinen Pulver. Die färberischen Eigenschaften dieser Hydrozellulose sind nur unvollkommen untersucht. Man findet die Angabe, daß Hydrozellulose sich leichter anfärbe als gewöhnliche Zellulose. Sie soll eine gewisse Verwandtschaft zu basischen Farben besitzen. Nach Untersuchungen des Verfassers vorliegender Studie wechselt jedoch die Affinität sehr mit den Farbstoffen. So wird Methylenblau etwas besser, Diamantgrün weniger gut aufgenommen als von Baumwolle. Für färbetheoretische Betrachtungen kommt übrigens die Hydrozellulose kaum in Betracht, weil sie nicht mehr in Faser-, sondern nur in Pulverform oder harten Krusten existiert.

Starke Säuren verwandeln die Zellulose in Pergament, diesem kommt ein ziemlich beträchtliches Färbevermögen zu. Hydrozellulose wie Pergament werden als hydratisierte Zellulosen betrachtet[1]), sie stellen eine der ersten Stufen der zum Zucker führenden Hydrolyse der Zellulose dar.

Eine Anzahl von Estern der Zellulose ist im Hinblick auf ihre große technische Bedeutung häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Ueber Kuhlmanns ersten Versuch dieser Art ist schon in der Einleitung berichtet worden. Kuhlmanns Angaben finden durch Versuche von Weber[2]) eine gewisse Bestätigung. Weber fand,

[1]) Man vergl. jedoch Schwalbe, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1347 [1907].
[2]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 1899, 1—2.

daß Zellulose, deren Di- und Triacetat aus benzolischer farbloser Rhodaminbasenlösung, kräftig und waschecht angefärbt werden, während Tetracetat [1]) gar nicht gefärbt wird. Weber glaubt daher chemische Vereinigung annehmen zu müssen, umsomehr als Abspaltung einer Acetylgruppe aus dem Tetracetat wieder zu waschecht färbbarem Triacetat führt. Nach Behrens [2]) werden die Ester der Zellulose von basischen Farben ohne Dichroismus angefärbt, so Hexa- bis Dinitrat. Von substantiven Farben wird Hexanitrat gar nicht, Penta-, Tetra- und Dinitrat in Spuren gefärbt. Völlige Verseifung der Ester führt zu Präparaten, die wie nichtnitrierte Faser stark dichroitisch mit substantiven Farbstoffen sich anfärben. Aus diesem unterschiedlichen Verhalten folgert Behrens, daß substantive Farben chemisch in Form von Zelluloseestersäuren fixiert sind. Denn nach ihm ist auftretender Dichroismus ein Zeichen chemischer Bindung. Da die mit Benzidinfarben gefärbte Baumwolle dichroitisch ist, soll also chemische Bindung sattfinden. Fox bestreitet die Richtigkeit der Behrensschen Beobachtungen über den Dichroismus. Des weiteren führt er aus, daß Baumwolle, die mit basischen Farben gefärbt, Dichroismus erkennen läßt, diesen beim Tannieren verliert. Unzweifelhaft findet zwischen Tannin und Farbstoff chemische Bindung statt, und dennoch geht der Dichroismus, nach Behrens das Kennzeichen chemischer Bindung, verloren! Die Nichtanfärbung teilweiser nitrierter Zellulose durch direkte Baumwollfarben erklärt Fox [3]) durch starke Strukturveränderung.

In neuester Zeit ist das Verhalten veresterter Zellulose von Suida [4]) aufs neue untersucht worden. Suida hat nur die ohne Strukturveränderung erhältlichen Ester untersucht. Uebereinstimmend ergab sich, daß teilweise acetylierte, nitrierte, benzoylierte und alkylierte Zellulosefaser sich mit basischen und substantiven Farben anfärbte, mit sauren Farbstoffen jedoch nicht [5]). Die inaktivierte — durch Veresterung der Hydroxylgruppen — Zellulose unterschied sich also nicht von der gewöhnlichen Zellulose. Suida macht auf den Gegen-

---

[1]) Mittlerweile ist von Ost (Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 993 [1906]) nachgewiesen, daß ein Tetracetat nicht existiert.

[2]) H. Behrens, Chemikerzeitung 1903, 1252—1254; 1904, 111.

[3]) K. Fox, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 4, 257—259.

[4]) Suida, Wiener Monatsh. 1905, 413.

[5]) J. Schneider, Soc. Dy. Col. 1907, 58; Rev. mat. 1907, 213 behauptet, daß Zellulosehexanitrat nur basische Farbstoffe, nicht aber direkte Baumwollfarben fixiert.

satz aufmerksam, der zwischen seinen Versuchsergebnissen und denen Kuhlmanns besteht. Möglicherweise hatte Kuhlmanns Nitrozellulose höheren Stickstoffgehalt. Auch hat Kuhlmann 1856 weder mit basischen noch substantiven Farben, sondern nur mit Beizsalzen und Holzfarben operieren können.

Eine eigenartige Veresterung der Zellulose hat Schroeter[1]) erzielt. Er versuchte die Chloride von Farbstoffsulfo- oder Karbonsäuren mit Faserstoffen durch Esterbildung zu vereinigen. Es zeigte sich jedoch, daß Farbstoffsulfosäuren, wie z. B. Säuregelb (Aminoazobenzolsulfosäure) oder Helianthin (Dimethylaminoazobenzolsulfosäure), sich nicht in die Chloride überführen lassen, sondern bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid verkohlen. Dagegen gelang es, die saure Komponente eines Azofarbstoffes esterartig auf der Faser zu fixieren und die so vorbehandelte Faser mit Diazolösungen zu kombinieren. So konnten Benzolsulfonsulfanilsäurechlorid $C_6H_5SO_2 . NH[4]C_6H_4[1]SO_2Cl$ und Benzolsulfonnaphtionsäurechlorid $C_6H_5SO_2 . NH[4]C_{10}H_6[1]SO_2Cl$ in Chloroformlösung unter Pyridinzusatz mit Baumwollfaser am Rückflußkühler gekocht oder mit mercerisierter Faser geschüttelt anscheinend mit dem Zellulosemolekül in Bindung gebracht werden. Durch Eintauchen der gut ausgewaschenen Faser in p-Nitrophenyldiazoniumlösung färbt sich die Faser gelb bezw. orangebraun an.

Im Anschluß an die Ester der Zellulose sollen auch die künstlichen Seiden bezüglich ihres Färbevermögens in Kürze besprochen werden[2]). Chardonnetseide verhält sich im allgemeinen wie eine tierische Faser, sie kann mit basischen Farbstoffen, ja sauren und substantiven Farben gefärbt werden. Nach Beltzer sind es die Reste von Stickstoff, die ihr diese Anfärbbarkeit verleihen, auch mag irgend eine bestimmte Hydratationsstufe der Zellulose die Ursache sein. Glanzstoff-(Kupferoxydammoniak)seide verhält sich dagegen wie typische Zellulose, zur echten Färbung mit basischen Farbstoffen ist Beizung mit Tannin notwendig. Viskoseseide soll sich mit basischen wie substantiven Farben gleich leicht anfärben. Acetatseide endlich, die schon als Ester besprochen worden ist, kann nur in alkoholischer Lösung gefärbt werden[3]).

Wie bei der Tierfaser wird auch bei der Pflanzenfaser das Färbevermögen durch Oxydation geändert. Oxydiert man Zellulose mit

[1]) G. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1559—1570 [1906].
[2]) Beltzer, Mon. scient. 1907, 101.
[3]) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D.R.P. 152432.

Kaliumchlorat und Salzsäure, mit Chlorkalk, mit Permanganat, mit Salpetersäure u. s. w., so entstehen die sogenannten Oxyzellulosen. Diese sind im Gegensatz zur gewöhnlichen Baumwolle zur Aufnahme basischer Farbstoffe befähigt. Nach Weber[1]) soll die Fixierung unter Zurücklassung der Säure im Bade geschehen. Für substantive Farben hat die Oxyzellulose ein sehr geringes Anfärbevermögen. Die schwachen Färbungen, die nach Saget[2]) entstehen, lassen sich durch schwaches Seifen wieder entfernen.

Pflanzenfaser und Alkalien.

Von der Einwirkung der Alkalien auf Baumwolle wird bekanntlich in der Technik weitgehendste Anwendung gemacht. Die Mercerisation, die Zunahme an Glanz und Affinität bewirkt, ist infolgedessen sehr gut studiert. Die gründlichste Arbeit über das Thema haben wohl Hübner und Pope[3]) geliefert. Man ist sich ziemlich einig darüber, daß es sich bei der Einwirkung der Alkalien um einen Hydratationsvorgang handelt, wenn es auch noch rätselhaft bleibt, daß die gleichen Wirkungen auch durch Jodkaliumquecksilberjodid (nach Hübner und Pope) erzielt werden können.

Die mercerisierte Zellulose ist sicherlich nicht mehr identisch mit dem Ausgangsmaterial. Quantitativ ist das Färbevermögen mercerisierter Baumwolle von Schaposchnikoff[4]) und Minajeff studiert worden. Die mercerisierte Baumwolle fixiert bedeutend mehr Indigo als die nicht mercerisierte Faser. Das nicht mercerisierte Gewebe hat nur dann mit dem mercerisierten gleiche Färbung, wenn ersteres um 40 % Indigo mehr enthält als das letztere. Es sind also nicht ausschließlich die veränderten physikalischen Eigenschaften der Faser, welche die dunklere Färbung mercerisierter Faser veranlassen. Für substantive Farben gilt das gleiche. Aehnliches für basische Farbstoffe. Da die fixierten Mengen dieser von dem aufgenommenen Quantum Tannin abhängen, wurde die Menge des Tannins indirekt durch Fixierung mit Eisenvitriol und Bestimmung des Metalls ermittelt. Für Chrombeizen zeigen mercerisierte Gewebe je nach den Versuchsbedingungen stärkere oder schwächere Aufnahmefähigkeit. Bei Eisenbeizen nimmt merceri-

[1]) Witz u. Osmond, Bull. soc. chim. 1886, 309.

[2]) Saget, Lehnes Färberzeitung **4**, 41 [1894].

[3]) Hübner u. Pope, Soc. ind. 1904, 404; Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 777.

[4]) Schaposchnikoff, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 257—260 [1903]; **3**, 163—167 [1904]; **4**, 81—84 [1905].

siertes Gewebe weniger auf, bei Manganbister mehr. Bei Aluminiumbeizen sind die Ergebnisse schwankend. Bei Naphtolfarben (Paranitranilinrot) wird trotz der satteren und lebhaften Nüance β-Naphtol von mercerisiertem Gewebe nicht stärker absorbiert. Die Untersuchung der Schwefelfarben ergab die für substantive Farben gefundenen Verhältnisse, für Anilinschwarz ist die Anilinaufnahme nicht sehr verschieden bei beiden Gewebsarten. Wird nach dem Färben mercerisiert, so wird zwar die Färbung dunkler, aber doch nicht so satt, wie bei vorheriger Mercerisierung.

Im allgemeinen wird man gesteigerte Farbstoffaufnahme neben Vertiefung der Nüance durch physikalische Veränderungen annehmen können. Durch das Mercerisieren kann die Baumwolle einmal chemisch aktiver geworden sein. Es ist aber nach Justin-Mueller[1]) wahrscheinlich, daß die mercerisierte Baumwollfaser sich intensiver färbt, weil sie durch die Behandlung mit konzentrierten Alkalien auch nach dem Waschen sich dem Gelzustand mehr nähert als gewöhnliche Baumwolle. Alizarinrot nach gleichem Verfahren auf mercerisierter wie nicht mercerisierter Ware dargestellt, erweist sich in ersterem viel reibechter, da das Absorptionsvermögen der mercerisierten Faser ein besseres war.

Auch nach Dreaper[2]) verdankt die mercerisierte Baumwolle ihre erhöhte Affinität dem erhöhten Kolloidalzustande der Fasersubstanz. Denn nach den Beobachtungen von Schaposchnikoff und Minajeff werden ganz verschiedene Farbstoffe von natürlicher und mercerisierter Baumwolle mit demselben Unterschied (100 : 140) aufgenommen.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von Knecht[3]), daß menschlicher Speichel das Anfärbevermögen der Baumwolle erhöht. Wahrscheinlich ist das Ptyalin, ein hydrolisierendes Ferment, die Ursache. Bei der Einwirkung von Alkalien auf Baumwolle findet eine ziemlich beträchtliche Temperaturerhöhung statt, die in der Technik unter Umständen zur künstlichen Kühlung nötigt. Vignon[4]) hat die Erwärmung kalorimetrisch gemessen und auf chemische Bindung geschlossen. Die von Vignon beobachtete Wärmeentwicklung ist jedoch

---

[1]) Justin-Mueller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 251—252, 332, [1904].

[2]) W. P. Dreaper, Chem. News 90, 169. Chem. Zentralbl. 1904, II, 1354.

[3]) E. Knecht, Dy. Col. 1905, 189. Jahrbuch 1905, 510.

[4]) L. Vignon, Compt. rend. **110**, 909; **143**, 550 [1906]; Rev. mat. 1907, II. 15—16; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1853.

nach Zacharias[1]) sehr klein; sie ist weiter nichts als eine Quellungswärme, die auch bei Wasser und Chlorkalium auftritt, bei diesen ist sie sogar stärker als bei Alkalien. Dreaper[2]) ist der Meinung, daß es sich beim Netzen der Baumwolle nicht um Hydratation handelt. Wenn fein verteilte Körper in Flüssigkeiten eingetaucht werden, findet Temperaturerhöhung statt. Nach Martini, wie Dreaper anführt, kann die Temperaturerhöhung bei Baumwolle und Wasser 8 bis 12° betragen. Bei Kieselsäurepulver wurden Erhöhungen von 22° und mehr beobachtet. Es sind jedoch eine Anzahl von Verbindungen von NaOH mit Zellulose dargestellt worden, so daß man wohl annehmen muß, daß Hydroxylgruppen der Baumwolle mit Natrium abgesättigt werden. Freilich sind diese Verbindungen leicht spaltbar.

Aus verdünnter Lösung wird relativ mehr Alkali von Baumwolle aufgenommen als aus konzentrierteren. Vignon[3]) hat die Aufnahme gemessen und auf die hohe Bedeutung der Ionisation der Lösung geschlossen.

Die Alkoholnatur der Zellulose hat Vignon[4]) ermutigt, die Einführung von Aminresten zu versuchen. Die Zellulose sollte bei Aufnahme von NH_2-Gruppen die ihr fehlenden basischen Eigenschaften erlangen. Wird Baumwolle mit starkem Ammoniakwasser oder mit Chlorzinkammoniak auf Temperaturen von 60° bis 260° erhitzt, so findet eine Amidierung statt. Das Reaktionsprodukt ist, wie die Analyse beweist, stickstoffhaltig und färbt sich in saurem Bade mit Metanilgelb Anilinblau, Roccellin und Säureviolett an. Vor Vignon haben übrigens schon Schützenberger und Thenard an Zucker, Stärke und Dextrin Ammoniak anlagern können. Nach Zacharias[5]) ist das Vorhandensein von Stickstoff nicht notwendig an die Bildung von Amidogruppen geknüpft. Die Steigerung der Affinität wird z. B. auch durch Wasser und Natronlauge bewirkt. Immerhin dürfte die Anwesenheit von Amidogruppen viel Wahrscheinlichkeit für sich haben, auch erstrecken sich die Veränderungen des Anfärbevermögens der Baumwolle durch Natronlauge nicht auf die Aufnahme saurer Farben.

Technisch scheint übrigens die Amidierung nur ungenügende Effekte hervorzurufen. Nach Knecht[6]) ist „Animalisierung" der

---

[1]) Zacharias, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 236.

[2]) Dreaper, Rev. mat. 1905, 136.

[3]) Vignon, a. a. O.

[4]) L. Vignon, Mulhouse **62**, 563—580 [1892] u. L. Cassella & Co., D.R.P. Nr. 57846; Lehnes Färberzeitung 1891—1892, 366.

[5]) Zacharias, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 236 [1903].

[6]) J. Knecht, Lehnes Färberzeitung 1895/96, 356; Dy. Col. 1895, 90.

Baumwolle besser mit Albumin, Casein, Leim, Lanuginsäure zu erreichen. Mit Formaldehyd läßt sich z. B. letztere auf Baumwolle fixieren. Die Baumwolle nimmt, animalisiert, zwar Säurefarbstoffe auf, aber sie sind nicht so echt wie auf Schafwolle fixiert.

Gewisse aromatische Basen scheinen besondere Verwandtschaft zur Baumwollfaser zu besitzen. Um die substantiven Eigenschaften der Benzidinfarben erklären zu können, hat Vignon[1]) die Aufnahme von chemisch wohldefinierten, dem einfachsten Benzidinfarbstoff Kongo nahestehenden Körpern durch Baumwolle studiert. Die absorbierten Mengen wurden entweder aus der Gewichtszunahme oder durch Analyse der Bäder vor und nach dem Versuch bestimmt. Er fand, daß Benzidin sowie dessen Tetramethylderivat von der Baumwolle sehr stark absorbiert werden, während Diphenyl und Azobenzol (in Benzollösung) fast gar nicht absorbiert werden. Vignon schloß daraus, daß weder die Phenylreste noch der Stickstoff der Azogruppe eine Rolle bei der Fixierung des Kongorot spielen. Auch Monamine werden nicht aufgenommen, ebensowenig wie Ammoniak und Hydroxylamin. Dagegen werden Diamine und Hydrazin in beträchtlichem Grade absorbiert, die Substitution der Amidogruppe scheint dabei von keinem Einfluß zu sein. Die Stickstoffatome der Amidogruppen könnten vielleicht aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergehen und sich in irgend einer Weise mit dem Zellulosemolekül vereinigen. In der Tat werden Benzidin und Tetramethylbenzidin von Baumwolle absorbiert, während das Jodmethylat des letztgenannten Körpers überhaupt nicht aufgenommen wird.

Auf eine Verwandtschaft des Benzidins zur Baumwollfaser hat Möhlau[2]) schon 1886 aufmerksam gemacht. Er hat auch versucht, darauf die substantiven Eigenschaften der Benzidinfarbstoffe zurückzuführen. Green und Levy[3]) bestreiten die Angaben von Möhlau und Vignon. Sie haben im Bade die Salzsäure des Benzidinchlorhydrates quantitativ wiedergefunden. Sie konnten Benzidin auf der Baumwolle nicht durch Diazotierung und Kupplung nachweisen. Nach Vignon müßte mit chemischer Bindung die Eigenschaft der Diazotierbarkeit verschwinden. Offenbar sind es Vorstellungen der Salzbildung, die ihn veranlassen, Inaktivierung der Amidogruppe anzunehmen. Im

[1]) L. Vignon, Rev. mat. **1**, 221—222 [1897]; Lehnes Färberzeitung 1898, 89—90.

[2]) R. Möhlau, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2914 [1886]; Just, Chemikerzeitung 1897, 189.

[3]) A. G. Green u. R. Levy, Rev. mat. **1**, 378—379 [1897]; **2**, 28 [1898].

übrigen muß betont werden, daß gerade die Diazotierbarkeit auf der Faser bei den substantiven wohlfixierten Baumwollfarbstoffen eine große Rolle spielt. Nach Weber[1]) beweist die Aufnahme des Benzidins gar nichts für die Fixierung der Farbstoffe. In diesen sind die Amidogruppen in Azogruppen übergeführt, kommen also nicht mehr für Verwandtschaftszwecke in Frage. Besteht aber wirklich eine geheimnisvolle Beziehung, so gilt diese gerade so für den Diphenylrest wie für Farbstoffe; es bringt also das Verhalten des Benzidins keine Aufklärung.

Pflanzenfaser und Salze.

Neutrale Salze werden von der Baumwolle nur in sehr geringen Mengen aufgenommen und lassen sich durch Waschen leicht entfernen. Die sogenannten Beizsalze unterliegen einer Zersetzung, die wohl durch die Faser beschleunigt wird, aber auch ohne diese eintritt, wie dies schon in der Einleitung betont worden ist. Eine chemische Bindung wird wohl kaum noch angenommen. Die Beizsalze fixieren sich als Hydroxyde, denen wohl eine bestimmte Konstitution zukommen wird. Es hängt ganz von der Art ab, in der sie im Stoff niedergeschlagen werden, ob sie als Beizsalze brauchbar sind.

Neben den Aluminium-, Eisen- und Chromsalzen spielt noch das Tannin als Beize eine Rolle. Seine Aufnahme durch die Faser ist von Knecht[2]) und später von v. Georgievics[3]) studiert worden. Letzterer hat festgestellt, daß es gemäß der schon öfter zitierten Formel absorbiert wird. Am Tannin zeigt sich besonders deutlich, daß es sich nicht um chemische Verbindung, sondern nur um Absorption handelt. Tannin wird durch Spülen mit Wasser wieder sehr leicht von der Faser entfernt. Auf die kolloidale Natur des Tannins bezw. seiner Salze hat wohl Krafft[4]) zuerst aufmerksam gemacht. Tannin liefert mit dem gewöhnlich zu seiner Fixierung angewendeten Brechweinstein eine kolloidale Verbindung. In diese tritt auch noch der Farbstoff ein, mit ihrer Membranbildungsfähigkeit wächst das Färbevermögen. Die Farben sind als kolloidale Häutchen auf die Faser aufgelagert. Ob die Farbstoffantimontannate als chemische Individuen

---

[1]) Weber, Lehnes Färberzeitung 1893/94, 202.

[2]) Knecht u. Kershaw, Lehnes Färberzeitung 1891/92, 402.

[3]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1898, 362—364. Man vergleiche ferner Dreaper, Proc. Chem. Soc. 1906, 22, 70.

[4]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1618 [1893].

oder als kolloidale Mischungen solcher aufzufassen sind, läßt sich durch Analyse vorderhand nicht entscheiden.

v. Georgievics[1]) wendet gegen die Anschauungen von Krafft ein, daß bei der großen Membranbildungsfähigkeit der Tannate der Farbbase diese größeres Färbevermögen haben müßten, als die Lacke aus Tannin, Antimon und Farbbase, da diese nur geringe Membranbildungsfähigkeit besitzen. Auch das Antimontannat besitzt ein ausgezeichnetes Adhäsionsvermögen bei geringer Membranbildungsfähigkeit.

Die Verbindungen von Beizsalzen mit Farbstoffen sind meist als sekundäre chemische Reaktionen aufgefaßt worden, die auch außerhalb der Faser vor sich gehen. Krafft[2]) hat nachgewiesen, daß derartige Verbindungen sich globomorph abscheiden und Neigung zur Membranbildung zeigen, wenn man ihnen Seifen beigibt, z. B. durch Wechselzersetzung von Natriumalizarinat (1 Molekül), Aluminiumchlorid (2 Moleküle) und Natriumpalmitat (2 Moleküle) nebst Calciumkarbonat. Wird an Stelle der hochschmelzenden Palmitinsäure die Oelsäure oder Sulforizinoleïnsäure verwendet — wie es in der Technik geschieht — so wird die Fähigkeit der Membranbildung in weit höherem Grade ausgebildet sein. Beim nachträglichen Oelen der Baumwolle nach der Verwendung von Tonerde und Alizarin ist das kolloidale Salz nur schützender Ueberzug, der Farbstoff ist nicht durch seine ganze Masse in wirklich echte Farbe verwandelt. Die Farbtöne dieser Alizarinrotfärberei sind zwar leuchtender, aber weniger echt.

Liebermann[3]) hat vor längerer Zeit betont, daß man das quantitative Verhältnis von Beizfarbstoff zum Beizoxyd nicht kennt. Liechti und Suida[4]) haben zwar zahlreiche Analysen von Alizarinrotlacken ausgeführt, aber nach Biltz sind sie stets von Gemischen nach stöchiometrischen Verhältnissen ausgegangen, so daß die Analysen nichts beweisen.

Nach Biltz[5]) war also bis 1905 überhaupt noch nicht der positive Beweis erbracht, daß die Farblacke chemische Verbindungen und nicht feste Lösungen oder Adsorptionsverbindungen seien. An der Abhängigkeit der Zusammensetzung der entstandenen Gebilde von der Konzentration der Komponenten hat Biltz diese Frage für das System Alizarin in alkalischer Lösung gegen Eisenoxyd studiert. Es ergab

[1]) v. Georgievics, Chemikerzeitung 1902, 131.
[2]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1618.
[3]) Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1574—1578 [1893].
[4]) Liechti u. Suida, Mitt. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 2 [1887].
[5]) W. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4143—4149 [1901].

sich in diesem Falle die Existenz einer chemischen Verbindung. Für Alizarinrot SW gegen Chromoxyd ergab sich dagegen Existenz einer Adsorptionsverbindung. Die Untersuchung einiger weiterer Fälle ergab keine eindeutigen Ergebnisse. Der kolloidale Zustand ist sicherlich von erheblicher Bedeutung für die Lackbildung, es scheinen chemische Verbindungen noch weitere Farbstoffmengen durch Adsorption zu binden. Bei der Beizfärberei ist jedoch die Beize auf der Faser fixiert nicht in Lösung oder Suspension; die Verhältnisse sind also nicht ohne weiteres vergleichbar.

Struktur und Färbevermögen.

Die alte Streitfrage, ob die Struktur der Faser von Einfluß auf den Färbevorgang ist, wurde schon bei der Wollfärberei berührt. v. Georgievics [1]) hat gefällte Zellulose (aus Kupferoxydammoniak) und Brunssche Verbandwatte vergleichend mit Benzopurpurin 4B gefärbt. Die Baumwolle nahm mehr Farbstoff auf als die gefällte Zellulose. Bei Benzoazurin war zuweilen die Farbstoffaufnahme der gefällten Zellulose etwas größer, dasselbe gilt vom Methylenblau. Bemerkenswert ist, daß die Farbstoffe in allen Fällen auf Baumwolle besser als auf gefällter Zellulose befestigt sind. Nach Mercerisation der genannten Materialien nahm Baumwolle wiederum mehr Farbstoff auf, obwohl durch Mercerisation die schon durch Fällung chemisch veränderte Zellulose noch weiter verändert und zur Aufnahme von Farbstoffen geeignet gemacht wird. Da chemische Veränderungen beim Auflösen und Ausfällen der Zellulose vor sich gehen, sind die Versuche nicht beweiskräftig. Später ist denn auch v. Georgievics zum entgegengesetzten Ergebnis gekommen, die Farbstoffaufnahme ist bei mercerisierter Zellulose in Pulverform größer. Die Menge des aufgenommenen Farbstoffs hängt von der Temperatur ab. Bei niederer Temperatur nimmt das gepulverte feiner verteilte Material infolge seiner größeren Oberfläche mehr Farbstoff auf, bei hoher Temperatur findet der umgekehrte Prozeß statt, weil die Struktur des gefärbten Materiales der lösenden Wirkung des Wassers einen größeren Widerstand entgegensetzt. Dieses Verhalten spricht für Auffassung der Färbung als Adsorptionserscheinung, denn bei vollkommen homogener Durchdringung des gefärbten Materiales müßte das Verteilungsverhältnis des Farb-

[1]) v. Georgievics u. E. Löwy, Wiener Monatsh. 1894, 705—717; 1895, 345—350; Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 163—173.

stoffes von der mechanischen Beschaffenheit des gefärbten Materials unabhängig sein.

Der oben schon angeführte Färbeversuch, den Weber[1]) mit strukturloser und faseriger Dinitrozellulose anstellte, ist ein deutlicher Beweis für die Wichtigkeit der Struktur beim Färbevorgang.

Bei gleicher Struktur können aber die Zellulosematerialien wesentliche Unterschiede im Färbevermögen zeigen. So sind nach Cross und Bevan[2]) Jute und Flachs morphologisch äußerst ähnlich, färberisch aber sehr verschieden. Die Ursache dürfte chemischer Natur sein, ebenso wie die künstlichen Seiden trotz ihrer Strukturlosigkeit sich besser anfärben wie natürliche Seiden, weil sie andere chemische Individuen darstellen.

Ausgehend von älteren Beobachtungen, nämlich, daß die Textilfasern doppelbrechend, optisch positiv sind, pflanzliche Fasern durch Färben mit gewissen Farbstoffen dichroitisch gemacht werden können, tierische Faser aber nicht, folgert Behrens[3]), daß Polychroismus durchaus nicht immer durch Zusammenwirken von Doppelbrechung mit Absorption durch Farbstoffe zu stande kommt. Da ferner Indigo und Isatin in kristallisiertem Zustande stark dichroitisch sind, auf Pflanzenfasern aufgefärbt jedoch keinen Dichroismus hervorrufen, ist regellose Anlagerung eines (dichroitischen) Farbstoffes an einen doppelbrechenden Körper offenbar nicht im stande, Dichroismus hervorzubringen. Wird Benzoazurin in einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung auf Wolle und Flachs gefärbt, so zeigt sich beim Flachs starker Dichroismus, an der Wolle jedoch nicht. Behrens gelangt so zu der Annahme regelloser Anlagerung des Farbstoffes an tierische, regelmäßiger Anlagerung an pflanzliche Faser. Die Färbung der ersteren kann dann auf feste Lösung zurückgeführt werden, oder wenn man an der Vorstellung chemischer Bindung der Farbstoffe auf tierischer Faser festhalten will, muß man sich Wolle und Seide nach Art amorpher oder gleichachsig kristallisierter Körper gebaut denken. Für Pflanzenfasern muß man aber annehmen, daß die Zellulosemolekeln nach Art ungleichachsiger Kristalle gebaut sind und der Farbstoff in gesetzmäßiger Weise angeheftet ist, derart, daß nur in bestimmten Richtungen Uebertragungen der Schwingungen des polarisierten Lichtes von den Zellulosemolekeln auf die Farbstoffmolekeln stattfinden kann. Gegen eine Anheftung nach kristallographischen

[1]) C. O. Weber, Lehnes Färberzeitung 5, 161, 184, 201, 214.
[2]) Cross u. Bevan, Researches II, 125.
[3]) H. Behrens, Chemikerzeitung 1903, 1252—1254.

Gesetzen spricht die Tatsache, daß es nicht möglich gewesen ist, Benzidinfarbstoffe zum Kristallisieren zu bringen.

Die Veresterung mit Benzolsulfochlorid führt zu Präparaten, bei denen die Färbung mit Benzoazurin ganz ausbleibt, während Safranin und Methylenblau stark färben ohne Dichroismus. Nach Behrens kommen also bei der Bindung von Farbstoffen die Hydroxylgruppen in Betracht, bei der Bindung von Benzidinfarbstoffen scheinen es diejenigen Hydroxylgruppen zu sein, die bei der Veresterung zuerst angegriffen werden. Das Färben ist deshalb nicht in jeder Beziehung der Esterbildung entsprechend, da die Natriumsalze der Sulfosäuren festgelegt werden.

K. Fox[1]) bestreitet die von Behrens gemachten Angaben, nach ihm ist die Doppelbrechung der Wolle schwächer als die der Baumwolle und Holzfaser. Ferner erzeugt Indigo auf Pflanzenfaser starken Dichroismus und Wolle sowie Seide können durch Färben dichroitisch gemacht werden. Hiermit fallen die von Behrens gezogenen Schlußfolgerungen.

Färbereichemische Untersuchungen an anorganischen Stoffen.

Nach v. Georgievics[2]) handelt es sich beim Färben lediglich um Absorptionsvorgänge. Indifferente Materialien, wie Ton und Glas, verhalten sich basischen Farbstoffen gegenüber ganz wie Tierfaser, Salzsäure bleibt im Bade zurück, der Farbstoff geht an Ton und Glasperlen, wenn diese Materialien einige Wochen mit den Farblösungen stehen bleiben. In dem gefärbten Material ist Chlor nicht nachweisbar. Ton und Glas können Farbstofflösungen nicht zerlegen, die Farbstoffe sind also schon dissoziiert in der Lösung. v. Georgievics nimmt hydrolytische Spaltung an. Da nach Miolati[3]) nur eine elektrolytische Dissoziation der Fuchsinlösung z. B. anzunehmen ist, müßten nach Gillet Glas und Ton Fuchsinionen absorbieren. Nach v. Georgievics sind Glas und Ton chemisch indifferent, nach Gillet[4]) aber ist Glas ein Silikat, das von Wasser langsam in Alkali und Kieselsäure zersetzt wird, an der Oberfläche bleibt ein weniger basisches Silikat. Da nun v. Georgievics wochenlang Glas und wäßrige Fuchsinlösung hat aufeinander wirken lassen, hat eine chemische Reaktion stattfinden

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 257—259 [1905].

[2]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894. 163; Lehnes Färberzeitung 1894/95, 9—11.

[3]) Miolati, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1788 [1893].

[4]) Gillet, Rev. mat. 1899, 157—164.

können. Aus dem basischen Chlorid, Natronlauge und Kieselsäure in Lösung, ist in Gegenwart von saurem Fuchsin ein saures Rosanilinsilikat gefärbter Gel geworden, basisches ein basisches Rosanilinsilikat, welches die von v. Georgievics beschriebene Tönung hervorruft, und Kochsalz, Glycerin und Wasserglas und Fuchsin ein wasserunlösliches Rosanilinsilikat darstellen können.

Auch Erdmann[1] hat die Indifferenz der Silikate verwendet und auf die Untersuchung von Mylius[2] über den Angriff der Silikate durch Wasser, den man durch wasserhaltige Auflösung von Jodeosin sichtbar machen kann, hingewiesen. Gele und Trübungen und kieselsaure Salze der Farbbasen.

Entgegen den Angriffen von Erdmann behaupten v. Georgievics[3] die Nichtexistenz kieselsaurer Farbsalze. Seine Versuche sind in der Kälte angestellt und die dazu verwendeten Mengen Farbstoff sind so beträchtlich, daß die erfahrungsgemäß in saurer Lösung von Silikaten abgelösten Mengen Kieselsäure und Natron viel kleiner sind als diejenigen, die der Farbstoffaufnahme entsprechen. Kieselsaures Eisenoxyd müßte außerdem säurebeständig sein.

Suida[4] hat eine ganze Reihe von Silikaten und anorganischen Stoffen auf ihr Färbevermögen geprüft. Er fand, daß nur etwa die Silikate nur Kaolin, Talk, Bimsstein, Kieselgur kräftig von basischen Farbstoffen angefärbt wurden. Es sind dies saure und saure hydroxylhaltige Silikate. Beim Ausglühen schwinden das Vermögen, Farbstoffe aufzunehmen. Die Säure des basischen Farbstoffes bindet quantitativ im Färbebad, beim Kaolin z. B. gebunden an Calcium und Magnesium. Ganz analoges Verhalten wie bei Wolle. Durch quantitative Versuche — Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes — konnte nachgewiesen werden, daß basische Farbstoffe in äquivalenten Mengen auf Kaolin aufziehen. Weder Konzentration noch Temperatur, noch Menge der Farblösung waren von wesentlichem Einfluß. Wurde Kaolin mit Natronlauge vor dem Färben behandelt, so färbte er sich mit basischen und sauren Farben an. Kaolin mit Flußsäure angeätzt, nimmt saure Farbstoffe besser auf als basische. Gewöhnlicher Kaolin färbt sich nur mit basischen Farbstoffen. Mit Karbinolbase färbt sich Kaolin beim sofortigen Erwärmen rot. Durch Alkohol werden bei zehnstündigem Kochen aus etwa

[1] Erdmann, Chem. Ind. 17. 328 (1894).
[2] Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. 22. 30. (1889).
[3] v. Georgievics, Chemikerzeitung 19. 428 (1895).
[4] Suida, Wiener Monatsh. 28. 1107—1141 (1907).

20 % des Farbstoffs abgezogen. Saure Farbstoffe wurden nur von Magnesiumsilikat, Talk, Serpentin wasserecht zurückgehalten. Nach Gaubert[1]) können Mineralien, die basische Farbstoffe aufnehmen, sich auch mit sauren (Pikrinsäure) färben, z. B. Chrysotil. Optische Untersuchung macht einen rein physikalischen Vorgang wahrscheinlich. Dreaper[2]) glaubt, daß die Unterschiede im Färbevermögen auf die relative Unbeständigkeit der Chlorhydrate der Farbbasen im Vergleich zu den Salzen der Sulfonsäuren beruht.

Aus seinen Versuchen hatte Suida chemische Bindung gefolgert, eine Anschauung, die von Vignon geteilt wird. Vignon[3]) konnte Zinnsäure mit Safranin anfärben, die viel weniger saure Metazinnsäure nicht. Dreaper ist jedoch der Ansicht, daß die spezifische Anziehung der Zinnsäure und der hydratisierten Kieselsäure auf die Gegenwart der Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Je mehr Hydroxyl, um so größer die Absorption von Säuren. Es ist also unwahrscheinlich, daß bei der Färbung der Zinnsäure chemische Wirkungen in Frage kommen. Vignon selbst gibt übrigens an, daß man frisch gefällte, noch nicht polymerisierte Oxyde anwenden muß. Die frisch gefällten Oxyde aber sind kolloidaler Natur, so mag es auch bei den von Suida geprüften Silikaten sein, daß sie ihre kolloidalen Eigenschaften durch Glühen verlieren. Jedenfalls ist auch die Struktur des anorganischen Materials von Einfluß auf das Färbevermögen. Asbest nimmt in Pulverform sehr viel weniger Farbstoff auf als in Faserform[4]).

Färbereichemische Untersuchungen an Stärke und Kohle.

Neben Silikaten in Pulverform ist auch Stärke in ihrem färberischen Verhalten untersucht worden. Die basischen Farbstoffe färben nach Suida[5]) Stärke wasserecht an, die Säure des Farbsalzes bleibt an Aschebestandteile gebunden in der Farbflotte zurück. Durch Alkohol läßt sich nur wenig Farbe entziehen. Wandelt man die basischen Farbstoffe durch Sulfurierung in saure um, so wird die Energie des Anfärbens geringer. Eiweißhaltige Stärke wird von sauren Farbstoffen

[1]) P. Gaubert, Compt. rend. **144**, 761—763; Chem. Zentralbl. 1907, II, 1508.

[2]) Dreaper, Soc. Ind. 1905, 223; Rev. mat. 1905, 134.

[3]) Vignon, Mulhouse **62**, 563—580 [1902].

[4]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 163—173.

[5]) Suida, Wiener Monatsh. **25**, 1107—1143 [1904].

angefärbt. Von den Benzidinfarben färbt nur Diaminblau 2B kräftig an. Da sich Wolle in vieler Beziehung ähnlich verhält, wird nicht Struktur, sondern vor allem chemische Beschaffenheit maßgebend sein.

Fischer hat die Aufnahme von sauren und basischen Farbstoffen durch Stärke beobachtet. Er hat demnach wohl eiweißhaltige Stärke untersucht. Fischer[1]) folgert aus dem Verhalten der Stärke deren kolloidale Eigenschaften und befürwortet zur Erklärung der Färbevorgänge Verschmelzung der chemischen und Lösungstheorie.

Besonderer Beliebtheit als Objekt für Färbeversuche hat sich auch die Kohle erfreut. Schon Crum hat, wie in der Einleitung erwähnt wurde, Baumwolle und Buchsbaumkohle in ihrem Aufnahmevermögen für Farbstoffe verglichen. C. G. Schmidt[2]) hat z. B. Kohle in ihrem Verhalten gegen Säuren, Alkalien und einigen Farbstoffen geprüft. Die Aufnahme dieser Stoffe aus Lösungen ist eine gesetzmäßige, zwar nicht dem Henryschen Gesetz folgend, aber der schon so oft zitierte Exponentialausdruck ist anwendbar. Ausgedehnte Untersuchungen in dieser Richtung sind auch von Freundlich[3]) angestellt worden. Freundlich hat vergleichsweise auch Wolle, Seide und Baumwolle untersucht und völlig gleichmäßiges Verhalten gefunden. Zunächst geht aus den Versuchen hervor, daß die Wittsche Lösungstheorie nicht richtig sein kann, da der Farbstoff sich nicht gemäß dem Henryschen Gesetz zwischen Faser bezw. Kohle und Flotte verteilen und man zur Annahme von Bruchteilen von Molekülen in der Faser geführt wird, wenn man das Molekulargewicht in der Lösung als einfaches annimmt. Ferner ergibt sich quantitative Abspaltung der Säuren aus basischen Farbstoffen, bei den sauren Farbstoffen tritt eine Spaltung nicht ein. Freundlich faßt die Farbstoffaufnahme als Absorption auf. Gegen salzartige Bindung bei Kohle spricht, daß diese Verbindung von Wasser durchaus nicht hydrolytisch zerlegt wird. Kohle mit Kristallviolett gefärbt, bleibt in reinem Wasser völlig unverändert, während z. B. Pikrinsäureverbindungen durch Wasser glatt zerlegt werden. An Säurelösung wird Farbstoff abgegeben, ebenso an Benzol mit rötlichbrauner Farbe u. s. w. Dagegen vermag Benzol gewöhnliches Kristallviolett kaum zu lösen. In seinen Eigenschaften gleicht das auf Kohle fixierte Kristallviolett sehr dem Reaktionsprodukt zwischen konzentrierter Natronlauge und Farbstoff. Freundlich ver-

[1]) H. Fischer, Beihefte z. botan. Zentralbl. 1905, I, 409; Chemikerzeitung, Rep. 1905, 95.

[2]) C. G. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 60 [1894].

[3]) Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 284 [1907].

mutet, daß die Base sich als Kondensationsprodukt der wahren aktiven, gefärbten Base an der Kohlenoberfläche befindet. Durch Säuren wird das Farbsalz leicht wiedergewonnen. Die Frage, welcher Art die aktive Base ist — Ammoniumbase Karbinol nach Hantzsch, Karboniumbase Karbinol nach Baeyer —, mag hier unerörtert bleiben, um so mehr, als schon bei Besprechung des Färbens basischer Farbstoffe auf Wolle der Stand dieser Frage skizziert wurde. Der Farbstoff auf der Kohle ist amorph, kolloidal. „Die Vereinigung von Kohle mit den Kondensationsprodukten der Farbbasen scheint einer jener stabilen Kolloidkomplexe aus positivem Kolloid (Farbbase) und negativem Kolloid (Kohle) zu sein."

Die Versuche von Freundlich sind bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Da nun aber Seide nur selten kalt, meist bei mittleren Temperaturen von 40 bis 50° mindestens, Wolle überhaupt nicht in der Kälte, sondern stets nahe der Siedetemperatur gefärbt wird, abgesehen vom Indigo und den „Eisfarben", die als Pigmente hier nicht in Frage kommen, und auch für Baumwolle Kaltfärbung die Ausnahme bildet, können die Ergebnisse nicht ohne weiteres auf normale Färbevorgänge übertragen werden.

Dem Versuchsmaterial, Tierkohle, diesem bekannten Entfärbungsmittel, kommt übrigens eine spezifische, bekannte Anziehungskraft für Farbstoffe zu. Holzkohle zeigt eine solche nur schwach. Dementsprechend gibt Vignon[1]) an, daß Holzkohle Basen, Säuren, Salze nur in Spuren aufnehmen kann. Auch die Versuche von L. Rosenthaler und F. Türk[2]) beweisen, daß große Unterschiede im Adsorptionsvermögen der Kohlen bestehen. Stark adsorbierende Kohlen sind Tier-, Fleisch- und Pflanzenblutkohle. Schwach oder gar nicht adsorbieren Blut-, Linden- und Schwammkohle.

Die Fasern und anorganische Kolloide.

Schon Krafft hat die kolloidale Natur vieler Farbstoffe betont und Biltz[3]) hat für substantive und Schwefelfarben, wie oben erörtert, den Kolloidalcharakter nachweisen können. Es scheinen sich also Kolloide gut als Farbstoffe zu eignen. In Durchführung dieses Gedankenganges hat Biltz das Aufnahmevermögen der Fasern für anorganische Kolloide geprüft. In der Tat haben seine Versuche er-

[1]) Vignon, Rev. mat. 1907, 16.
[2]) Arch. d. Pharm. **244**, 517—534 [1906]; Chem. Zentralbl. 1907, I, 297.
[3]) Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1766—1775.

geben, daß Seide, in einigen Fällen auch Wolle und Baumwolle Selen, Gold, Tellur, Vanadinpentoxyd, Molybdänblau, Wolframblau, Kadmiumsulfid, Arsen und Antimonsulfid, Ferrocyankupfer, Quecksilber, Zinnsulfid, Kupferhydroxyd, Molybdänwolframpurpur aus kolloidaler Lösung aufnehmen. Eine Abhängigkeit dieses Verhaltens von der chemischen Natur der kolloidal gelösten Stoffe hat nicht konstatiert werden können. Biltz[1]) selbst macht auf weitere schon bekannte Fälle, Berlinerblau, Turnbullblau und kolloidalen Indigo, ferner auf die Fixierung von Ultramarin mit dem Schutzkolloid Eiweiß aufmerksam.

Biltz hat Molybdänblau auf Seide und Baumwolle, Vanadinpentoxyd auf Seide, Rutheniumammoniakoxychlorid auf Seide quantitativ ausgefärbt. Es ergab sich kein Unterschied gegenüber der Aufnahme substantiver Farbstoffe, ebensowenig zwischen Baumwolle und Seide. Die Kurven entsprechen vollständig den Absorptionskurven, wie sie v. Bemmelen für die Aufnahme von Elektrolyten durch Hydrogele beobachtet hat. Ersetzt man die Faser in vorstehenden Versuchen durch ein anorganisches Substrat, z. B. das Hydrogel des Aluminiumoxyds, so wird der quantitative Verlauf des Absorptionsvorganges nicht geändert. Untersucht wurden: Molybdänblau, Silber (Kollargol) und Benzopurpurin.

Nach Krafft handelt es sich beim Färbevorgang um Ausscheidung kolloidaler Salze. Nach Biltz hätte, wenn die Ausfärbungen mit anorganischen Kolloiden und mit substantiven Farbstoffen als wesensgleich betrachtet werden könnten, der Salzcharakter eines Farbstoffes mit dessen Färbeeigenschaft nichts zu tun; ein gefärbter Körper würde unabhängig von seiner chemischen Konstitution ein Farbstoff, wenn es gelingt, ihn in kolloidale Lösung überzuführen. Biltz selbst gibt nun aber zu, daß Identifizierung anorganischer Kolloide mit organischen Farbstoffen nicht statthaft ist. Da der Begriff Farbstoff nicht festliegt, muß auf die technische Brauchbarkeit entscheidender Wert gelegt werden. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hat auf Veranlassung von Biltz die technische Prüfung des Färbevermögens anorganischer Kolloide vornehmen lassen. Als Ergebnis stellte sich heraus, daß neben gewissen Aehnlichkeiten doch fundamentale Unterschiede zwischen organischen Farbstoffen und anorganischen Kolloiden bestehen. In Uebereinstimmung mit den bei organischen Farbstoffen gemachten Erfahrungen steht, daß Elektrolytzusätze den Färbeeffekt befördern, z. B. beim Berlinerblau. Ferner daß beschwerte

[1]) Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1772 [1904]; **38**, 2973 [1905].

Seide größere Aufnahmefähigkeit als unbeschwerte besitzt, daß höhere Temperatur die Farbstoffaufnahme erhöht, daß Schutzkolloide die Ausfällbarkeit anorganischer Kolloide verlangsamen, vergleichbar der Wirkung von Gelatine oder Bastseife. Es wird jedoch nur ein Teil des Kolloides fixiert, während ein Farbstoff in gewissen Konzentrationen in weitgehendem Maße die Farbbäder auszieht. Die Waschechtheit ist sehr mangelhaft. Da jedoch der Alkaligehalt der üblichen Waschflüssigkeiten die meisten der verwendeten Substanzen chemisch zersetzen kann, so geben diese Versuche keine Auskunft über Festigkeit der Bindung zwischen Farbstoff und Faser. Die Reibechtheit der anorganischen Kolloide auf der Faser ist sehr verschieden. Hervorgehoben muß werden, daß Kadmiumsulfid und Berlinerblau nach dem Zweibadverfahren fixiert bei weitem reibechter sind als aus der kolloidalen Lösung aufgefärbt.

Wichtig für die Beurteilung der Kolloidaltheorie, deren Anhänger den Färbevorgang durch Annahme kolloidaler Farblösungen und Absorption durch die kolloidalen Fasern am besten zu erklären glauben, ist die von Möhlau[1]) gefundene Tatsache, daß kolloidaler Indigo sich weit weniger reibecht befestigt, als der aus der üblichen stark alkalischen Küpe. Damit in Uebereinstimmung steht, daß die neutralen Küpen, die nicht gelöstes, sondern kolloidales Indigweiß enthalten, ebenfalls reibunechte Färbungen ergeben[2]).

Die Färbetheorien.

Die chemische Färbetheorie hat, abgesehen von ihren älteren Verfechtern, die in der Einleitung namhaft gemacht worden sind, be-

[1]) Möhlau, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 25 [1903].

[2]) Unter diesen Umständen berührt es merkwürdig, wenn Justin-Mueller (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 272 [1906]) das stärkere Abreiben einer Indigofärbung gegenüber einer Paranitranilinrotfärbung (p-Nitranilin + β-Naphtol auf der Faser) dadurch zu erklären versucht, daß er behauptet, Indigo sei viel weniger kolloidal auf der Faser fixiert als Pararot. Die Bildung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser ist nach Justin-Mueller mit Kolloidalphänomenen verknüpft. Der Azofarbstoff geht mit dem Fettkörper eine kolloide Verbindung ein, diese wird von der kolloiden Faser zum Teil absorbiert, zum Teil adhäriert sie an dieser. Justin-Mueller stützt seine Ansicht durch die Beobachtung, daß bei Kupplung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit β-Naphtol die Gegenwart von Fettkörpern einen rascheren Absatz des Niederschlages bewirkt. Schwalbe u. Hiemenz (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **5**, 109 [1906] nehmen eine die Kupplung verzögernde Wirkung des Fettkörpers an. Die Streitfrage kann nur durch Feststellung des Fettsäuregehalts auf dem Gewebe entschieden werden.

sonders in Knecht einen eifrigen und erfolgreichen Anwalt gefunden. Das Tatsachenmaterial, auf das sich Knecht bei seiner chemischen Theorie stützt, ist im ersten Teil ausführlich wiedergegeben. Knechts Versuche beziehen sich auf die Tierfaser; Pflanzenfaser hat keine besondere Berücksichtigung erfahren. Bei dem scheinbar sehr wenig chemisch aktiven Charakter der Pflanzenfaser ist überhaupt nur selten der Versuch gemacht worden, Färbungen auf Pflanzenfaser durch chemische Bindung zu erklären. Die sehr wichtige Beobachtung, daß farblose Lösungen von Fuchsinbase Tierfaser direkt anfärben, wird ergänzt durch den negativen Befund bei der Pflanzenfaser. Es ist dies ein Argument, das sich die Anhänger der chemischen Färbetheorie merkwürdigerweise bei der Bekämpfung der Absorptionstheorie haben entgehen lassen. Bei gleichartiger Absorption und Abscheidung der Farbbase oder ihres Polymeren sollte doch auch Pflanzenfaser Färbung erfahren!

Die Ansichten von Reiße, Weber, Gillet, Prudhomme und von Binz und Schröter haben bereits im ersten Teile Würdigung erfahren.

Wesentliche Förderung hat die chemische Färbetheorie durch die Arbeiten Suidas gefunden. Seine Untersuchungen an Spaltprodukten des Eiweißes haben gezeigt, daß tatsächlich chemische Verbindungen möglich sind, nicht nur Kolloidalfällungen. Suida[1]) hat seine Anschauungen in einem zusammenfassenden Aufsatz niedergelegt und folgende Erklärung des Färbens animalischer Fasern mit substantiven Farbstoffen gegeben.

„Der Färbevorgang beginnt zunächst mit einer mehr oder minder weitgehenden Hydrolyse der Faser unter Aufspaltung neuer aktiver, teilweise salzbildender Gruppen. Bei der Wolle ist dieser Vorgang ein intensiverer als bei der Seide, welche letztere schon an und für sich ein dezidierteres Salzbildungsvermögen für Farbbasen besitzt. Dieser hydrolytische Prozeß wird ebenso wie das Eindringen des Farbstoffs durch die gegebenen physikalischen Bedingungen, d. h. durch die Struktur, Kapillarität, Oberflächenanziehung u. s. w. erleichtert, und zwar wie erklärlich bei der Wolle mehr als bei der Seide. Diese Hydrolyse ist unter sonst gleichen Umständen in der ersten Zeit der Behandlung am stärksten und schreitet dann langsamer weiter; sie ist in Anwesenheit freier Säuren größer als bei reinem Wasser. Mit der Zeit werden immer mehr Bestandteile der Wolle oder Seide in das

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 6, 41—50 [1907].

Farbbad übergeführt, welche Bestandteile fällend auf die vorhandenen Farbstoffe wirken; die entstandenen Niederschläge haften an der Faser und bewirken die unechte Färbung derselben. Durch diese Abspaltung der Faserbestandteile verändert die zurückbleibende Faser ihren Charakter derart, daß sie wohl Farbstoffe aufnimmt, diese jedoch nicht mehr gegenüber Reinigungsmitteln, wie Seifenlösungen, festhält. Diese Vorgänge veranlassen das unsolide Färben und ist daher die ganze Operation des Färbens besonders in saurer Flotte auf eine möglichst kurze Zeit zu beschränken [1]). Die zu Grunde liegende solide Färbung kommt durch Salzbildung zwischen der Faser und dem Farbstoff zu stande, wobei die Farbbasen durch die als mehrbasische Säure fungierende Faser, die Farbsäuren durch die Guanidyl- oder Imidazolgruppen der Faser gebunden werden. Der Zusatz von Säuren zur Farbflotte verhindert mehr oder weniger die Salzbildung mit basischen Farbstoffen, während er das Färben mit sauren Farbstoffen durch Freimachen der Farbsäuren bezw. durch Salzbildung mit der Faser und folgende Umsetzung mit dem Farbsalz erleichtert. Diese Anschauungen werden gestützt durch das Verhalten der genau bekannten Spaltungsprodukte der Eiweißkörper gegenüber Farbstoffen, sowie durch die Eigenschaften, das Verhalten und die Zusammensetzung der Hemi- und Antigruppen der Proteine."

Die Dissoziation ist früher schon von Erdmann als wichtig für den Färbevorgang betont worden. Studien über die Dissoziation von Farblösungen gehen auf Schönbein zurück und sind besonders von Goppelsroeder gepflegt worden. Die Wichtigkeit der Dissoziation ist anderseits wieder in Frage gestellt worden durch die Untersuchungen von Walker und Appleyard, die sich vergebens bemühten, einen deutlichen Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad und Aufnahme durch die Faser zu finden; Untersuchungen, die durch Freundlich [2]) u. a. Bestätigung erfahren haben, allerdings nicht mit Farbstoffen, sondern mit Säuren angestellt worden sind.

Die Experimentaluntersuchungen Vignons sind an geeigneter Stelle bereits skizziert worden. Für Vignon [3]) ergab sich aus seinem Tatsachenmaterial die Wahrscheinlichkeit chemischer Bindung. Mit besonderem Nachdruck hat er betont, daß alle Farbstoffe saure oder

---

[1]) Diese Ansicht wird von Praktikern nicht geteilt. Man vergleiche die Kontroverse Chemikerzeitung, Rep. 1907, 150 u. 413.

[2]) Vergl. z. B. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem.

[3]) L. Vignon, Compt. rend. 1891, 112, 623; Mulhouse **62**, 563, [1892]; **63**, 407 [1893].

basische Funktionen oder beide zusammen besitzen, auch die Beizen sind der Salzbildung fähig und die Fasern zeigen ebenfalls saure und basische Eigenschaften, die bei der Tierfaser beträchtlich mehr als bei der Pflanzenfaser hervortreten. Eine Ausnahmestellung nehmen die Benzidinfarbstoffe ein, insofern als sie zur Färbung der Baumwolle keine Beizung dieser Faser mit einer Beize erfordern. Die chemischen Eigenschaften der Baumwolle sind schwach entwickelt, wie dies z. B. aus dem Verhalten gegen Säuren, im Gegensatz zur Wolle, hervorgeht: von der Baumwolle läßt sich Säure durch Waschen völlig entfernen, von der Wolle nicht.

Die chemische Bindung zwischen Faser und Farbstoff geschieht jedoch nicht nach bestimmten Proportionen der zusammensetzenden Körper. Der Nachweis des Gesetzes der Proportionen bei hohen Molekulargewichten von 4000 und mehr ist kaum möglich. Der Färbevorgang wird kompliziert durch die Dissoziation. Die Entfärbung der mit Fuchsin gefärbten Faser durch Alkohol ist ganz analog dem Zerfall von Calciumoxychlorid durch Alkohol in Chlorcalcium und Aetzkalk; analog der Dissoziation von Aluminiumchlorid, Wismutnitrat in wäßriger Lösung. Jedes Färbephänomen stellt ein System von drei Elementen dar, absorbierender Körper, absorbierter Körper (Farbstoff), Absorptionsmedium (Lösungsmittel). Das Gleichgewicht zwischen diesen drei Elementen wird durch chemische Kräfte und die Dissoziation bestimmt. Eine direkt gefärbte Faser ist eine chemische Verbindung salzartiger oder molekularer Natur. Sie kann auf dem Wege der Substitution oder Doppelzersetzung erhalten werden. Sie wird mehr oder weniger dissoziiert oder ist dissoziierbar durch die verschiedenen Lösungsmittel.

Die Dissoziation hat Vignon[1]) bei späteren Studien noch mehr in den Vordergrund gestellt. Er wies nach, daß die Textilfasern nicht nur aus den Lösungen der Basen und Säuren, sondern auch der Farbstoffe, umsomehr aufnehmen, je verdünnter die Lösungen sind[2]). Erhöhte Temperatur unterstützt die Ionisation der Farbbäder, diese ist beträchtlich bei den in der Färberei üblichen Verdünnungen und Temperaturen und erklärt die Erschöpfung gewisser Farbbäder. Fasern und Farbstoffe sind Elektrolyte. Sie verhalten sich, abgesehen von

---

[1]) L. Vignon, Mulhouse **63**, 407 [1893]. Compt. rend. **143**, 550—552 [1906]; **144**, 81—83 [1906]. Chem. Zentralbl. 1906, II, 1852; 1907, I, 942. Bull. soc. chim. **35**, 1304—1314 [1906]. Rev. mat. 1907, 15, 33.

[2]) Pikrinsäure zeigt ein anormales Verhalten!

der fasrigen Struktur und ihrer Oberflächenentwicklung, die ihnen die Eigenschaften poröser Körper erteilt, wie aktive chemische Moleküle.

Eine vermittelnde Stellung zwischen den rein chemischen und mechanischen Theorien nimmt die Theorie der starren Lösung von Witt[1]) ein. Durch ihre geniale Einfachheit und allgemeine Anwendbarkeit hat sie lange eine hervorragende Stellung eingenommen. Freilich waren positive Beweise kaum zu erbringen, ihre Widerlegung war jedoch auch schwierig. So hat sie bis in die neueste Zeit ihre Verteidiger gefunden, so in W. H. Perkin[2]) und Michaelis. Seit man jedoch dank sorgfältiger Untersuchungen von v. Georgievics, Walker und Appleyard, Biltz, Freundlich u. a. m. weiß, daß die Aufnahme der Farbflüssigkeit sich mathematisch genau formulieren läßt, ist der Theorie der Boden entzogen. Das Henrysche Gesetz läßt sich nicht auf den Färbevorgang anwenden, es sei denn, daß man willkürliche Annahmen über den Molekularzustand der Farbstoffe in der Faser und im Bade macht, Annahmen, die in Einzelfällen (Pikrinsäure) direkt widerlegbar sind. Witt[3]) hat übrigens schon bei erster Veröffentlichung seiner Theorie betont, daß die chemische Natur der Fasern das Lösevermögen zu beeinflussen vermag. Die aktive chemische Individualität der Amidosäurencharakter der Tierfaser bringt eine Komplikation des einfachen Lösevorganges mit sich. Witt sieht die Lösung überhaupt als einen chemischen Vorgang an: zwischen dem Phänomen der Lösung des Zuckers oder des Fuchsins in Wasser und der Bildung bestimmter, gut charakterisierter Hydrate der Schwefelsäure bis zur Salzbildung ist eine ununterbrochene Kette von Uebergängen vorhanden.

Auch für Sisley[4]), der für die Wittsche Theorie wertvolles experimentelles Material geliefert hat, spielen beim Löseproblem chemische Kräfte eine gewisse Rolle. Die Fasern sind Körper, die eine große Oberfläche chemischen und physikalischen Kräften darbieten.

Die Besprechung der älteren mechanischen Färbetheorie kann nach dem, was in der Einleitung darüber mitgeteilt wurde, hier übergangen werden. Eine neuere Arbeit von Spohn[5]), die sich mit dem mikroskopischen Nachweis der Einlagerung von Bleichromat u. s. w. in und an der Baumwollfaser beschäftigt, fällt nicht mehr in das Ge-

[1]) Witt, Lehnes Färberzeitung 1890/91, 1—4.
[2]) W. H. Perkin, Rev. mat. 1904, 139.
[3]) O. N. Witt u. Ch. Schmidt, Dinglers polytech. Journ. 288, 301 [1893].
[4]) P. Sisley, Rev. mat. 6, 89—94 [1902].
[5]) Spohn, Dinglers polytechn. Journ. 287, 210 [1893].

biet der Färbetheorien, über die noch Meinungsverschiedenheiten bestehen.

Die neueren mechanischen Färbetheorien knüpfen sich an die Untersuchungen von v. Georgievics, der zuerst nachwies, daß die Aufnahme der Farbstofflösungen bestimmten Gesetzen folgt. Durch Walker und Appleyards Untersuchung an Pikrinsäurefärbungen wurde es, wie schon erwähnt, klar, daß man mit den Versuchen durch Annahme verschiedener Molekularkonstitution der Farbstoffs in Faser und Flotte völlig brechen müsse. Ein Resultat, das später durch die Untersuchungen von Schmidt, Biltz und Freundlich erhärtet worden ist.

Freilich hat man mit Recht lange an der Zuverlässigkeit der kolorimetrischen Methoden, die zur Bestimmung der Farbstoffmengen im Farbbade dienen, gezweifelt. Aber wenn man auch heute noch zugeben muß, daß z. B. den Werten, die durch Untersuchung von Farbstoffaufnahme durch Wolle aus siedender Flotte gefunden sind, eine gewisse Unsicherheit anhaftet, weil Wollbestandteile in Lösung gehen, hat sich doch so viel anderes vergleichbares Versuchsmaterial angehäuft, daß sicherlich die Gleichartigkeit der Aufnahme von Farbstoffen durch die verschiedenen Fasern zu Recht besteht. Freilich hat Kaufler durch mathematische Rechnung nachgewiesen, daß die gekrümmten Oberflächen, die infolge der Struktur der Faser bezw. Zelle mit der Farbflüssigkeit in Berührung kommen, einen merklichen Einfluß auf die Formel üben müssen, aber selbst wenn diese Formeln noch Aenderungen erfahren sollten, bleibt doch die Hauptsache bestehen, die Gleichartigkeit des Vorganges. Die Kauflerschen Berechnungen und Erwägungen verdienen übrigens mehr Berücksichtigung, als sie erfahren haben. Kaufler[1]) weist z. B. nach, daß bei der Baumwolle im Zellinneren eine Ueberkonzentration der Farbstofflösung vorhanden sein muß. Selbst wenn das Färbebad nicht gesättigt ist, kann im Inneren der Baumwollzelle die Löslichkeitsgrenze überschritten werden und Farbstoff sich ausscheiden. Falls zwischen Farbstoff und Faser eine chemische Reaktion stattfindet, bewirkt die größere Konzentration auf der Faser eine entsprechende Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in der Richtung, daß eine größere Menge der chemischen Verbindung entsteht, als dem Massenwirkungsgesetz ohne Berücksichtigung der Ueberkonzentration entspricht.

Um den Gegensatz zwischen Absorptions- und chemischen Theorien

[1]) Kaufler. Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 686—693 [1903].

zu betonen, hat v. Georgievics[1]) hervorgehoben, daß es sich beim Färbevorgang um rein physikalische Vorgänge handelt, bei welchen der chemische Charakter der in Betracht kommenden Substanz keine Rolle spielt. Ganz analog ist nach diesem Autor der Vorgang der Adhäsion wäßriger Lösungen von Aetzalkalien, Mineralsäuren und Quecksilber an Glas. Die erstgenannten adhärieren, die an zweiter Stelle erwähnten wenig, das zuletzt angeführte Quecksilber gar nicht. Da aber Aetzalkalien Gläser angreifen, dürften doch wohl chemische Kräfte bei diesem Adhäsionsvorgang nicht ausgeschlossen sein!

Die Anhänger der Absorptionstheorie oder, wie man neuerdings vorzieht zu sagen, Adsorptionstheorie haben sich im allgemeinen wenig Kopfzerbrechen darüber gemacht, in welcher Form der Farbstoff auf der Faser festgehalten wird und wie es kommt, daß bei den echten Färbungen ein Wiederabziehen der Farbe meist unmöglich ist. So ist durch v. Georgievics mit besonderem Nachdrucke hervorgehoben worden, daß Tannin von der Baumwolle in ganz gleicher Weise wie Fuchsin von der Wolle aufgenommen wird. Aber Tannin läßt sich durch Einlegen in Wasser fast vollkommen abziehen, Fuchsin von der Wolle nicht. Wie erklären sich diese Unterschiede? Mag auch die Aufnahme der Farbstoffe für alle Fasern und Farblösungen gleichartig sein, die Fixierung ist es nicht. Wie aber ist der Farbstoff fixiert? So ist denn auch in der neuesten Arbeit über die Adsorptionstheorie in Freundlichs[2]) schönen Untersuchungen über die Aufnahme von sauren und basischen Farbstoffen durch Kohle, Wolle, Seide, Baumwolle die Hypothese entwickelt, daß, abgesehen von kolloidaler Fixierung, auf die gleich näher eingegangen werden soll, chemische Wirkungen in Frage kommen können: „1. Umbildung des gelösten Farbstoffs in einen unlöslichen oder kolloidalen, nicht diffundierenden Stoff; 2. Bildung einer unlöslichen oder kolloidalen, nicht diffundierenden Verbindung mit anderen absorbierten Stoffen (Beizen u. s. w.). 3. Bildung einer unlöslichen oder kolloidalen nicht diffundierenden Verbindung mit der Fasersubstanz.“ Dieser Fall dürfte nach Freundlich auch häufig vorkommen; ebenso kann beim Färben mit basischen Farbstoffen die Bildung einer Adsorptionsverbindung bezw. Kolloidkomplexes nach Art des Cassiusschen Goldpurpurs u. s. w. zwischen der negativen Fasersubstanz und der positiven kolloidalen Farbbase in Frage kommen.

---

[1]) v. Georgievics, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1894, 359.
[2]) Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 284 [1907].

Die Schwierigkeiten in der Erklärung der Fixierung der Farbstoffe treten noch mehr hervor, wenn man der Echtheit der Färbungen die ihr gebührende Aufmerksamkeit schenkt. Es ist schlechterdings unstatthaft, eine kalt hergestellte Fuchsinwollfärbung mit einer kaltgefärbten Fuchsinbaumwollfärbung zu vergleichen, wie dies durch Freundlich u. a. geschehen ist[1]). Abgesehen davon, daß Kaltfärbung weder für Wolle noch Baumwolle den normalen Färbeprozeß bedeutet, ist die Echtheit der Färbungen eine so verschiedene, daß man die Fixierung der Farbstoffe nicht als eine für alle Fasern gleichartige betrachten kann. Man sollte eigentlich nur Färbungen gleicher Echtheit vergleichen und versuchen zu ergründen, wie bei diesen die Farbstoffe fixiert sind.

Für Vorstellungen über Fixierung der Farbstoffe geben die Kolloidaltheorien weit bessere Anhaltspunkte als die reine Adsorptionstheorie. Auf die Kolloidalnatur der Fasern will Zacharias 1901 zuerst aufmerksam gemacht haben. Wie jedoch aus der historischen Einleitung hervorgeht, sind ähnliche Vorstellungen beträchtlich älter. Recht nahe den modernen Anschauungen kommt auch Dekhuyzen[2]) (1886), wenn er die Färbung als einen besonderen Fall der Anziehung definiert, welche gewisse feste Körper von schwammigem Bau, und daher großer absorbierender Oberfläche, auf gelöste Körper ausüben. Die organisierten quellbaren Körper teilen das Absorptionsvermögen mit anderen Kolloiden, Schleim, Seide, aber auch mit Tierkohle und flockigen Niederschlägen. Im gleichen Jahre haben Cross und Bevan[3]) bei einer Abhandlung über Färbevorgänge von der kolloiden Faser und den kolloiden Farbstoffen gesprochen. Nach Knecht[4])

[1]) Erst während des Korrekturlesens ist dem Verfasser vorliegender Studie die Berücksichtigung einer hervorragenden Experimentalarbeit von Hübner (Journ. Soc. **91**, 1057—1073 [1907]) möglich. Hübner hat an Baumwolle, Graphit, Kaolin, Wolle, Seide und Tierkohle quantitative Färbeversuche angestellt und auch beim Heißfärben gleichmäßiges Verhalten gefunden. Hübner folgert daraus, daß der Färbevorgang rein physikalischer bezw. mechanischer Natur ist. Hübners eigene Versuche lassen aber wiederum den tiefgreifenden Unterschied zwischen Tier- und Pflanzenfaser einerseits, Kaolin, Graphit und Tierkohle andererseits erkennen. Auf Pflanzenfaser, Graphit und Kaolin sind z. B. saure Farben nicht waschecht befestigt! Man ist also trotz gleichartiger Absorption genötigt, eine verschiedene Art der Fixierung der Farbstoffe auf Tier- und Pflanzenfaser, auf Tierkohle und Graphit (Kohle) anzunehmen.

[2]) M. C. Dekhuyzen, Zentralbl. f. med. Wissenschaften 1886, Nr. 51 u. 52. Nach: G. Schultz, Steinkohlenteer 1901, II, 27.

[3]) Cross u. Bevan, Researches, II, 1906, 17.

[4]) Knecht, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 139, 360 [1905].

hat Müller-Jacobs 1888 auf die Kolloidnatur der Fasern hingewiesen, auch Witt[1]) erwähnt 1888, daß alle Fasern ohne Ausnahme aus Substanzen bestehen, welche der Klasse der Kolloide angehören. Doch hat Zacharias[2]) recht, wenn er darauf verweist, daß Müller-Jacobs früher die kolloidale Zellwand bloß als Diffusionsmembran, bloß ihre osmotischen Eigenschaften berücksichtigt habe. Nach Zacharias[3]) wird die durchnäßte oder benetzbare Faser in das Färbebad gebracht, der gelöste Farbstoff diffundiert in die Faser, die keinerlei Anziehung auf den Farbstoff auszuüben braucht. Die Faser ist inert, für Stoffe von hohem Molekulargewicht, das für Seide, Wolle u. s. w unbekannt ist, aber z. B. auf 3482 bezw. 2111 geschätzt wurde, ist chemische Trägheit eine Haupteigenschaft; ferner ihre kolloidale Natur und ihre netzartige, wabige Struktur. Infolge dieser Struktur sind die Stoffe quellbar, sie absorbieren Farblösungen. Alle kolloidalen Substanzen absorbieren nach demselben Gesetz, für welches eine Reihe von Forschern, wie des öfteren erwähnt wurde, Formeln entwickelt hat. Auch Zacharias[4]) hat eine Formel aufgestellt, deren mathematische Ableitung von Wegscheider[5]) als falsch bezeichnet worden ist.

Der Absorption muß die Fixation folgen, der Farbstoff existiert nur im Färbebade, auf der Faser waschecht befestigt haben wir einen unlöslichen Niederschlag. Die Farbe kann durch chemische Fällung gebildet werden, wie Chromgelb und Indigoblau, sie kann auch durch kolloidale Fällung zu stande kommen, wie bei allen direkten oder substantiven Färbungen, bei allen Einbadmethoden. Die Lösungen vieler Farbstoffe sind kolloidal und gerinnen, d. h. scheiden unlösliche Kolloidalsubstanz ab. Diese Gerinnung kann freiwillig erfolgen, wird aber meist durch die Struktur der Faser katalytisch beschleunigt. Die Farbe wird immer im Bade gebildet, befestigt sich an den Gefäßwänden und an der Faser. Diese bleibt in allen Fällen neutral. Dies ist die „neue chemische Färbetheorie"; ihr Postulat ist, jeder Farbstoff kann jede Faser färben, ob die entstehende Farbe brauchbar ist, ist eine andere Frage. Als Farbstoff kann jede lösliche Substanz gelten, die in geeigneter Weise in eine unlösliche Farbe verwandelt wird.

---

[1]) Witt, Chem. Technologie 1888, 369.
[2]) Zacharias, Chemikerzeitung 1902, 289, 680, 1201.
[3]) Zacharias, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 4, 276 [1905].
[4]) Zacharias, Lehnes Färberzeitung 1901, 149—153, 151—167.
[5]) Wegscheider, Chemikerzeitung 1902, 372, 729, 1229.

In diesem Sinne ist der Beizvorgang ein Färbevorgang[1]). Die entstehende Farbe ist nicht brauchbar. Man läßt „Verschönerungsbäder“[2]) folgen. Zwischen Farbstoff und Farbe läßt sich scharf unterscheiden, z. B.:

Farbstoffe	Farben
Bleiacetat	Bleichromat
Tannin	Tanninantimonlack
Anilinchlorhydrat	Anilinschwarz
Fuchsin	Rosanilinbase.

Bei den sogenannten sauren und basischen Farbstoffen sind die gebildeten Farben die freien kolloidalen Säuren oder Basen. Bei den direkten Baumwollfarbstoffen sind die gebildeten Farben nicht chemisch, wohl aber physikalisch verschieden. Diese sind im allgemeinen leicht ineinander umwandelbar, daher ausziehbar. Waschecht sind nur solche, die durch eine durchgreifende chemische Veränderung des Farbstoffes entstanden sind. Die kolloidale Gerinnung muß einer solchen Veränderung zugerechnet werden, wenn die geronnene Substanz nicht mehr durch die einfache Wirkung des Wassers in merklicher Weise wieder löslich gemacht werden kann.

Man könnte die Farbstoffe trennen in kristallinische und kolloidale, erstere bedürfen der Fixation durch besondere Mittel, da sie für sich nicht färben können, die letzteren färben in einem Bade alle Fasern. Als Uebergangsformen sind z. B. Pikrinsäure und Methylenblau zu betrachten. Als normalen Färbevorgang bezeichnet Zacharias die Zweibadfärberei. Eine künstliche Auffassung die weder für Baumwolle noch Wolle zutrifft[3]).

v. Georgievics hat die neue chemische Theorie einer scharfen Kritik unterzogen. Er findet an ihr nichts neu, da sie aus Schlagworten, die den Arbeiten anderer Autoren entnommen sind, konstruiert ist. (Weber Diffusion, kolloidale Niederschläge Krafft, Verteilungssatz v. Georgievics)[4]). Die Hypothese ist aber auch nicht eine chemische, sondern eine reine Adsorptionstheorie. Man kann die Reihe der Entlehnungen noch etwas fortsetzen: Vorstellungen über den kolloidalen Zustand bei van Bemmelen. Unterscheidungen zwischen Farbe und Farbstoff machen auch schon v. Perger[5]) und Krafft,

[1]) Zacharias, Lehnes Färberzeitung 1901, 165—167.
[2]) Zacharias kennt sogar Sonnenstrahlenbäder!
[3]) Die Theorie des Färbens. Athen 1900.
[4]) v. Georgievics, Chemikerzeitung 1902, 371.
[5]) v. Perger, Mitteil. d. tech. Gewerbemuseums zu Wien 1892, 301.

ersterer benennt freilich als Farbe direkt färbende Produkte, als Farbstoffe diejenigen, deren Metalloxydverbindungen in und auf der Faser fixiert werden, letzterer unterscheidet zwischen Farbstoff und Farbe, die unter Zuziehung von Fixationsmitteln und Beizen auf der Faser erzeugt werden kann. Bei hochmolekularen salzartigen Farbstoffen (den direkt färbenden Baumwollfarbstoffen) verschwindet der Unterschied.

Zacharias[1]) hat sich in einer Reihe von Aufsätzen gegen die Vorwürfe, die man gegen die Originalität seiner Theorie gemacht hat, verteidigt und bezüglich seines experimentellen Beweismateriales auf ein Buch in neugriechischer Sprache verwiesen, dessen Uebersetzung in eine der Kultursprachen 1904 als nahe bevorstehend bezeichnet wurde, bis jetzt jedoch nicht erschienen ist. Zacharias ist später auch mit Biltz[2]) in Streit geraten, da er seine Arbeiten nicht genügend gewürdigt gefunden hat und die Biltzschen Experimentaluntersuchungen nur als eine Bestätigung der von ihm ausgesprochenen Theorie gelten lassen will. Biltz hat die Einseitigkeit der von Zacharias vertretenen Auffassung betont. Die Kolloidtheorie im Zachariasschen Sinne reicht nicht für alle Färbevorgänge aus. Biltz hat jedenfalls das große Verdienst, experimentelles Material für die Kolloidtheorien, dessen sie sehr bedürftig waren, beigebracht zu haben. Von Zacharias[3]) sind Experimentaluntersuchungen nicht bekannt geworden.

Hat Zacharias das Verdienst, unermüdlich auf die, wie oben dargetan wurde, schon vor ihm bekannte Kolloidalnatur der Textilfasern hingewiesen zu haben, so verdient Krafft die Anerkennung, daß er es war, der die Wichtigkeit der kolloiden Eigenschaften der Farbstoffe zuerst zur Erklärung des Färbevorgangs verwertete[4]). Das Färben ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung kolloidaler (klebender) und widerstandsfähiger Salze, Membrane auf oder in der Faser. „Wolle hat die Fähigkeit, sich sowohl mit basischen, wie mit sauren Farbstoffen unter Bildung von Salzmembranen zu vereinigen. Beim Färben der Gewebe handelt es sich um einen elastischen, das Gewebe gegen chemische und mechanische (?) Ein-

[1]) Zacharias, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 468—484 [1902].

[2]) Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1773 [1904]; **38**, 184—187 [1905].

[3]) Zacharias, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4387 [1904]; **38**, 816 [1905].

[4]) Müller-Jacobs (Journ. Soc. Dy. Col. 1885, 95) nahm an, daß durch die dialysierende Kraft der Zellwand der Farbstoff in schwer löslicher kolloidaler Form abgeschieden werde.

flüsse schützenden Ueberzug. Das Färben schließt sich dem Bemalen an."

Bei Krafft[1]) tritt die Adhäsion der Membran an die Faser in den Vordergrund, Vorstellungen, die Rosenstiehl[2]) schon früher; aber ohne Berücksichtigung des Kolloidalzustandes entwickelt hat. Die Adhäsion ist die conditio sina qua non der Färberei. In der Beizfärberei bedeckt sich die Faser in Berührung mit der wäßrigen Lösung des Beizmittels mit einer stark anhaftenden Schicht. Ob chemische Bindung eintritt oder nicht, handelt es sich doch um echte Färberei, obwohl die Schicht ungefärbt, da Adhäsion vorhanden. Die Färbung kommt erst durch Doppelzersetzung zwischen Farbstoff und dem auf der Faser befestigten Teil der Beize zu stande. Chemische Bindung ist charakterisiert dadurch, daß der neu gebildete Körper sich von den Komponenten durch eine oder mehrere neue Eigenschaften auszeichnet. Im Falle der Färberei ist es die Unlöslichkeit, welche die chemische Verbindung charakterisiert. Also Adhäsion oder Kohäsion und in zweiter Linie chemische Kräfte. Die mechanische und chemische Theorie sehen immer nur eine Seite des Problems. Man kann die Färberei definieren als: Es ist diejenige Operation, welche darin besteht, daß man die Faser mit einer vollkommen anhaftenden Schicht einer gefärbten Substanz überzieht. Diese Schicht ist häufig eine Verbindung eines Teiles der Fasersubstanz mit dem Farbstoff.

Die Rosenstiehlschen Ausführungen decken sich mit den Anschauungen, die v. Perger[3]) 1891 in einem Vortrag in Wien dargelegt hat. „Die Färbevorgänge sind Adhäsionserscheinungen, abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Faser und der Farbe, wie dies überhaupt alle Adhäsionserscheinungen zwischen Flüssigkeiten untereinander und zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern sind."

Eine Verschmelzung von Adhäsions- und Absorptionsvorstellungen sind die Hypothesen, die Justin-Mueller[4]) aufgestellt hat. Justin-Mueller betrachtete als Absorptionsvorgang diejenigen Färbungen, die sich als leidlich echt, besonders reibecht erweisen, Adhäsionsvorgang liefert reibunechte Färbungen. Es ist beachtenswert, daß hier wenigstens die Echtheit der Färbung nicht völlig außer acht gelassen wird. Justin-Mueller hat später, wie mehrfach erwähnt

[1]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1608—1622 [1899].
[2]) A. Rosenstiehl, Mulhouse **63**, 411—417 [1893].
[3]) v. Perger, Lehnes Färberzeitung 1890/91, 356, 371.
[4]) Justin-Müller, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 344 [1903].

wurde, in der Kolloidtheorie die einzig mögliche Erklärung des Färbevorganges gesehen.

Die Kolloidtheorie ist, wie schon erwähnt, durch die Arbeiten von Biltz gefördert worden. Schon van Bemmelen hat auf die Adsorptionsverbindungen zweier in Lösung befindlichen Kolloide aufmerksam gemacht, Verbindungen, die ohne das Spiel chemischer Affinität zu stande kommen und mit der Salzbildung doch große Aehnlichkeit haben; Biltz' Versuche auf anorganischem Gebiete, der wenigstens teilweise gelungene Versuch, anorganische Kolloide auf den Textilfasern zu befestigen, macht es höchst wahrscheinlich, daß der kolloide Charakter von Faser und Farbstoff eine hervorragende Rolle spielt. Mit den kolloiden Eigenschaften allein ist es freilich nicht getan, die auffällige Reibunechtheit kolloider Färbungen ist schon hervorgehoben worden.

Dreaper[1]) hat betont, daß die Fasern beim Färben im Hydrogelzustande befindlich sind, nicht aber im Hydrosolzustand. Im Hydrogelzustande kann, wie Dreaper mit Wilson gezeigt hat, die Gelatine große Mengen Gallussäure absorbieren, im Hydrosolzustande gelangt man nicht zu dem gleichen Endzustand. Dreaper schreibt, indem er sich auf Studien von Linder und Picton, Blake, Grimaux u. a. stützt, dem Lösungszustande der Farbstoffe hervorragende Bedeutung zu. Für ihn ist die Aggregatgröße der Farbstoffteilchen das Ausschlaggebende[2]). Er kommt zu folgenden „Gesetzen", die, wie bemerkt werden muß, meist aus anorganischem Versuchsmaterial abgeleitet sind.

In gewissen Konzentrationsgrenzen, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, und für den Fall einer Lösung mit reversiblem Färbevorgang, sind die Aggregate des ganzen Systems von gleicher Größe. Die Größe der Farbstoffaggregate wird bestimmt 1. durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle des Farbstoffs, d. h. durch den osmotischen Druck der Lösung; 2. durch die lösende Kraft der Lösung, oder die relative Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels für diejenigen des gelösten Körpers. In einer Pseudolösung höherer Konzentration sind die Aggregate größer und stehen in direkter Be-

---

[1]) W. Dreaper, Soc. Ind. **24**, 223—228; Chem. Zentralbl. 1905, I, 1675; Rev. mat. 1905, 133—137.

[2]) Daß die Molekulargröße der Farbstoffe und damit der Zustand der Farbstofflösung von Bedeutung ist, haben u. a. Silbermann (Chemikerzeitung 1895, 683) und Friedländer (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 336) ausgesprochen.

ziehung zur Zahl der vorhandenen Moleküle. In einem gewissen Augenblick vermehrt sich ihre Größe mehr als ihre Zahl. Dieser Augenblick der molekularen Sättigung ist eine Funktion entweder des intermolekularen Zwischenraumes, oder der Anziehungskraft der Lösung für den gelösten Körper.

Es ist schon bei der Färberei von Blauholzlack auf Wolle erwähnt worden, wie der Autor sich durch die Vorstellung bestimmter Größenordnung der Farbstoffteilchen, einer Größe, durch die sie fähig werden in die Faser einzudringen, den Vorstellungen eines Hellot bedenklich nähert. Schon damals war die Faser ein schwammiges Zellgebilde und die Farbstoffteilchen mußten bestimmte Größe haben, um eindringen zu können!

Kaufler hat von der Ueberkonzentration der Farbstofflösung in dem Fasergebilde gesprochen. Dreaper entwickelt die Vorstellung, daß infolge dieser Konzentration in den Pseudolösungen sich Aggregate von größerem Volumen bilden. Albuminlösung unterliegt bei dem langsamen Passieren von Kapillarröhren bestimmter Weite (0,007 mm) einer Trennung in Wasser und Albumin. Für den Kongofarbstoff, dessen Molekül viel kleiner ist, muß der Durchmesser der Kapillarröhre viel enger (0,004 mm) sein, damit die Trennung erfolgt.

Dreaper hat noch eine Fülle interessanter Beobachtungen vorzugsweise aus dem anorganischen Gebiet zusammengetragen. Für den Färbevorgang sind folgende Bedingungen erforderlich:

1. Ein Lösungszustand der Farbe oder Beize innerhalb bestimmter Aggregationsgrenzen.

2. Ein Zustand der Faser, der diesem Aggregationszustand entspricht.

3. Eine tatsächliche Lokalisation des Farbstoffs mit nachfolgender Konzentration des Farbstoffs in der Fasersubstanz.

4. Eine „De-Lösung", infolge sekundärer Attraktion zwischen Fasersubstanz und Farbstoff oder Konzentrationseffekt.

5. In seltenen Fällen chemische Attraktion, die eine gewisse Rolle beim Färben spielen kann.

„De-Lösung" soll offenbar den Vorgang der Fixierung bedeuten. Wie diese Fixierung vor sich geht, darüber vermag auch Dreaper nichts auszusagen. Gerade auf die Fixation aber konzentriert sich das Interesse. Das Merkwürdigste am ganzen Färbevorgang ist doch das Unlöslichwerden des vorher gelösten Farbstoffs; nahm man früher ohne weiteres chemische Kräfte an, so herrscht jetzt eine wahre Scheu vor der Annahme chemischer Bindung. Es ist nicht recht

ersichtlich, aus welchen Gründen die Möglichkeit chemischer Bindung, chemischer Prozesse von den Vertretern der Kolloid- bezw. Adsorptionstheorie bezweifelt wird. Es steht fest, daß die Farbstoffe, wie die Fasern chemisch reaktive Stoffe sind, man denke nur an die leichte Angreifbarkeit der Tierfaser durch Säuren und Alkalien, an die tiefgreifende Veränderung, die die Pflanzenfaser schon durch verdünnte Säuren erfährt. Warum sollen nun beim Färbevorgang die Fasern im Kolloidzustand ihre chemische Aktivität völlig eingebüßt haben? Ueber diese Frage hat sich van Bemmelen[1]) wie folgt geäußert:

„Viele organische Gewebe zeigen ein sehr verschiedenes Absorptionsvermögen für verschiedene Farbstoffe. Je nachdem diese letzten basischer oder saurer Natur sind, hat man auch den Geweben, von welchen sie absorbiert werden, eine saure oder basische Natur zugeschrieben (Vignon), obgleich keine chemische Verbindung gebildet wird. Es ist nicht unmöglich, daß diese organischen Gewebe Karboxylgruppen oder Amidogruppen enthalten, welche die Absorption von Basen oder Säuren in oben beschriebenem Sinne begünstigen." An einer anderen Stelle sagt van Bemmelen: „es scheint, daß in manchen Fällen die Absorption sich hervortut als ein Vorläufer der chemischen Verbindung". Nach Ostwald stellen die Absorptions- und Adhäsionsvorgänge einen vollkommenen Uebergang mechanischer Vorgänge zu chemischen dar.

Es fehlt entschieden der Beweis, daß chemische Bindung ausgeschlossen ist. Wie Biltz gezeigt hat, gibt es unter den Alizarinlacken sowohl chemische Verbindungen wie Absorptionsverbindungen. Nun ist aber die Erkenntnis der Faserkolloide noch in den allerersten Anfangsstadien, ein Punkt, auf den Cross und Bevan[2]) bei Besprechung der Jordisschen Kolloidhypothesen hingewiesen haben. Die Faserkolloide haben durch Jordis keine Berücksichtigung erfahren, weil man eben noch zu wenig von ihnen weiß[3]). Vorderhand ist es also ein müßiger Streit, wenn einige die chemische Bindung gänzlich verneinen, und alles als Adsorptionsverbindungen deuten möchten, während andere den alten Standpunkt rein chemischer Beziehung zwischen Faser und Farbstoff festhalten wollen. Uebrigens hat es auch nicht an Stimmen gefehlt, die der Meinung Ausdruck gegeben haben, daß

[1]) van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 342—343 [1900].

[2]) Cross u. Bevan, Researches II, 1906, 126.

[3]) Freundlich sagt in einem Aufsatz über Kolloide und Absorption: „Die hydrophilen (quellungsfähigen) Kolloide bieten zu große experimentelle Schwierigkeiten." Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 749.

eine einheitliche Färbetheorie, der sich all die mannigfaltigen Erscheinungen einordnen lassen, vorderhand nicht möglich ist. Dieser vermittelnde Standpunkt ist nachdrücklich wohl zuerst von Weber vertreten worden, der scharf zwischen dem Färben der Baumwollfaser und dem Färben der Tierfaser unterschied. Auch Gnehm und Rötheli[1]) sind dafür eingetreten, daß man den Färbevorgang bei den einzelnen Fasern gesondert betrachten müsse und alles dafür spricht, daß chemische und physikalische Prozesse nebeneinander laufen.

Das Färben der verschiedenen Gespinstfasern ist kein einheitlicher Vorgang. Die Färberei der Pflanzenfasern beruht nicht auf denselben Prozessen, oder nur zum Teil, wie die der Tierfasern. Es sind also:

1. Baumwollfärbungen auf gebeizter Faser: Lacke zwischen dem Farbstoff und dem mechanischen Präzipitat der Beize auf der Baumwolle.

2. Pigmentfarben und auf der Faser erzeugte Azofarben: rein mechanische Präzipitate auf der Faser.

3. Indigo und basische substantive Baumwollfarbstoffe: Adsorption der Farbstoffe im Sinne von v. Georgievics.

4. Direkte Baumwollfärbungen mit Benzidinfarben: Lösungen der Farbsalze im Zellsaft, ermöglicht durch ihre geringe Diffusionsgeschwindigkeit.

5. Färbungen von Wolle und Seide in gebeiztem Zustand: Lacke der Farbstoffe, mit der zum Teil in chemischer, zum Teil in mechanischer Weise fixierten Beize (ohne Partizipation der Faser selbst — soweit sie nicht in chemischer Verbindung mit der Beize steht — an der Fixierung der Farbstoffe).

6. Substantive Färbungen auf tierischer Faser: Gemische von chemischen Verbindungen mit mechanisch adsorbiertem Farbstoff."

Auch die neuesten Untersuchungen von Suida sind mit wohl überlegter Beschränkung der Aufstellung einer Färbetheorie für die Tierfasern gewidmet.

Versucht man nun das Fazit aus dem umfangreichen experimentellen und spekulativen Material zu ziehen, so kann man wohl sagen, daß es auch heute noch sehr wahrscheinlich ist, daß bei der Färberei der Tierfaser Absorptionsvorgänge von chemischen Vorgängen gefolgt oder begleitet werden, während chemische Vorgänge beim Färben der Pflanzenfaser, wenn überhaupt eine, dann eine nur

[1]) Rötheli, Dissertation 93.

untergeordnete Rolle spielen. Von großer Bedeutung ist sicherlich die Kolloidstruktur der Textilfasern und der Lösungszustand der Farbstoffe. Die Erkenntnis der Faserkolloide, die Methoden der Forschung auf diesem neuen Gebiete stecken jedoch noch zu sehr in den Kinderschuhen, um einigermaßen deutliche Vorstellungen der Adsorptionsverbindung zwischen Faser und Farbstoff liefern zu können. Vorderhand vermag man weder mit der Bezeichnung: Adsorptionsverbindung noch chemische Verbindung das Rätsel der Fixation der Farbstoffe auf der Faser zu lösen. Es sind dies bloße Worterklärungen, die unsere Unkenntnis verbergen[1]). Daraus folgt die Notwendigkeit eingehenden chemischen und physikalischen experimentellen Studiums der Fasern und Farbstoffe. Bei diesen Studien sollte mehr als bisher dem Begriff der Echtheit einer Färbung Beachtung geschenkt und Versuche trotz der Schwierigkeit ihrer Anordnung unter Bedingungen angestellt werden, die den tatsächlichen Verhältnissen der Praxis entsprechen. Da Tierfaser und Pflanzenfaser in fast siedend heißen Lösungen gefärbt werden und die hohe Temperatur sicherlich den kolloiden Zustand der Fasern stark beeinflußt, müssen auch färbetheoretische Versuche bei solchen Temperaturen durchgeführt werden, wenn sie Beweiskraft haben sollen[2]). Noch heute gilt, was v. Perger 1901 zum Ausdruck brachte: „Die Chemie reicht zur Erklärung der Färbeerscheinungen nicht aus. Dazu bedarf es eingehender physikalischer Studien über die Molekularkräfte, welche gewiß eine Funktion der chemischen Zusammensetzung sind, welche Kräfte wir aber heute noch viel zu wenig kennen, um Gesetze abzuleiten, eine Theorie des Färbeprozesses aufzustellen. Das Gebiet ist betreten, die Gesichtspunkte sind geschaffen, es bedarf neuer Tatsachen und des eingehenden Experimentes, um aus der Kunst des Färbens eine Wissenschaft zu gestalten, welche nicht ein Abschnitt bloß der Chemie, sondern auch der Physik sein dürfte."

[1]) Man könnte bei dem total verschiedenen Verhalten einzelner Farbstoffe gegen einzelne Fasern spezifische „Attraktion" zwischen Faser und Einzelfarbstoff annehmen, ohne mehr als ein Deckwort zu besitzen.

[2]) Die neueste in einer Anmerkung auf S. 221 zitierte Arbeit von Hübner ist ein Schritt auf diesem Wege.

Die Entwicklung der Leuchtgaserzeugung seit 1890.

Von

Dr. W. Bertelsmann, Tegel bei Berlin.

Mit 38 Abbildungen.

Dem Aufblühen eines Industriezweiges in technischer Beziehung liegt für gewöhnlich entweder ein gesteigerter Absatz der erzeugten Produkte oder das Auftreten neuer Konkurrenten zu Grunde. Eröffnen sich dem Erzeugnis neue, lohnende Absatzgebiete, dann ziehen zunächst die Preise an, man braucht daher nicht auf die Verringerung der Gestehungskosten hinzuarbeiten, sondern wird durch Heranziehung neuer Rohstoffe und neuer Methoden die Produktion zu steigern suchen. Ganz anders gestaltet sich der Vorgang, wenn ein Industriezweig sich durch neu auftretende Konkurrenz in seinem Besitzstande bedroht sieht! Die Nachfrage geht zurück, die Preise fallen und von einer Produktionssteigerung kann keine Rede sein. Es wird sich vielmehr nur darum handeln, das Rohmaterial besser auszunützen, die Gestehungskosten zu verringern und durch neue oder ökonomischere Anwendungsarten des Erzeugnisses den Absatz wieder zu beleben.

In den letztskizzierten Fall wurde die Leuchtgasindustrie während der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts versetzt, als die Elektrizität ihr auf ihrem Hauptabsatzgebiet, der Beleuchtung, empfindlichen Wettbewerb zu machen begann. Hochangesehene Fachmänner glaubten damals, dem Leuchtgas einen baldigen sanften Tod voraussagen zu müssen, und diese Prophezeiung würde auch wahrscheinlich eingetroffen sein, hätte nicht bald danach Auer v. Welsbach das Gasglühlicht ins Leben gerufen.

Jedoch so leicht ließ sich die Elektrizität nicht wieder aus ihrer eroberten Stellung drängen. Wurde in der Gasbeleuchtung das Preßgas- und Invertlicht eingeführt, brachte der Elektriker dafür die Nernstlampe, die Metallfadenlampe und das Flammenbogenlicht auf den Markt. Noch heute dauert der Kampf um das Absatzgebiet in

unverminderter Heftigkeit fort, doch ist er jetzt in eine neue Phase eingetreten. Während bisher beide Konkurrenten die Vorzüge ihrer Beleuchtungsart hervorhoben, beginnt man neuerdings auch die Gestehungspreise für Gas bezw. Elektrizität heranzuziehen, wie das namentlich von Drehschmidt geschehen ist. Dadurch wird die Aufmerksamkeit auch wieder auf die Leuchtgasfabrikation und die dabei geübten Verfahren gelenkt.

Ist es nun Zufall oder eine Folge der Sachlage, jedenfalls setzten die energischen Bemühungen, die ziemlich rohe Methode der Leuchtgaserzeugung ökonomischer zu gestalten, um die gleiche Zeit ein, zu welcher die elektrische Beleuchtung auf dem Plan erschien, und dank der rastlosen Tätigkeit bedeutender Gasfachmänner ist es auch gelungen, Großes in verhältnismäßig kurzer Zeit zu leisten. Während man zu jener Zeit nur die kurze wagerechte, mit der Schaufel beschickte Retorte kannte, besitzen wir heute sinnreich konstruierte Zieh- und Lademaschinen, schrägliegende Retorten, Wassergasanlagen und als neueste Errungenschaft stehende Retorten, mit denen der Kreislauf beendet ist, denn die erste Retorte stand ebenfalls senkrecht und ging erst später durch die schräge zur wagerechten Lage über. Die Entwicklung der Gasindustrie zeigt deutlich, daß der Kampf ums Dasein weit gedeihlicher wirkt als die Aussicht auf Gewinn; man darf jedoch bei ihrer Beurteilung nicht vergessen, daß die Gasindustrie ihrer Natur nach bestrebt sein muß, sich von der Handarbeit möglichst frei zu machen, denn da die Gaswerke der Zentrallichtversorgung dienen, dürfen sie sich nicht der Gefahr aussetzen, die ein Arbeiterstreik mit sich bringt. Dies ist nicht zum wenigsten die Ursache für die bedeutenden Fortschritte, welche auf dem Gebiete der Leuchtgaserzeugung gemacht worden sind, denn ihnen allen liegt das Ziel zu Grunde, die Gaswerke von dem guten Willen der Arbeiter unabhängig zu machen.

Während dieser Zeit der Umwälzungen ist das Produkt, das Leuchtgas, sich in seinen Eigenschaften fast gleichgeblieben, jedenfalls erfuhr es keine „Verbesserung“. Man gibt ihm heute noch die gleiche Heizkraft, die es früher hatte, legt jedoch nicht mehr so großen Wert auf seine Eigenleuchtkraft, da heute statt des Kohlenstoffs die Oxyde der seltenen Erden als Lichtspender dienen. Das hat auch der Gasindustrie ermöglicht, den Rohstoff, die Kohle, durch Verarbeitung auf Wassergas besser auszunützen, und wenn dies lediglich in karburierter Form dem Leuchtgas beigemischt wird, geschieht das doch nur, um den verlangten Heizwert zu erzielen und Aende-

rungen der Brenner zu vermeiden, nicht etwa zur Aufbesserung der Eigenleuchtkraft.

Infolge der vielen Neuerungen ist das Gebiet der Leuchtgasbereitung sehr umfangreich geworden und läßt eine zusammenfassende Darstellung der einschlägigen Prozesse wohl wünschenswert erscheinen, daher habe ich mich, der ehrenden Aufforderung des Herrn Herausgebers dieser Sammlung folgend, gern der interessanten Arbeit unterzogen. Freilich kann schon des beschränkten Raumes halber die Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen und ermangelt vor allem auch der Kritik, da es mir leider nicht vergönnt war, alle Verfahren im Betriebe kennen zu lernen. Jedoch sind von berufenerer Seite viele vergleichende Untersuchungen angestellt worden und ich hoffe, daß es durch Wiedergabe der dabei gewonnenen wertvollen Resultate gelingen wird, ein einigermaßen klares Bild der Entwicklung und des heutigen Standes der Leuchtgaserzeugung zu geben. Sollte das der Fall sein, ist es nicht zum wenigsten das Verdienst einer Anzahl angesehener Firmen, die mich durch Mitteilungen und Hergabe von Abbildungen in entgegenkommender Weise unterstützt haben. Ich habe diese Firmen im Text namhaft gemacht und spreche ihnen auch hier meinen verbindlichsten Dank für ihre Freundlichkeit aus.

In der Kindheit der Gasindustrie war man bereits bemüht, die Gaserzeugung zu verbessern, und wir finden schon den Erfinder und eifrigsten Vorkämpfer des Gaslichts, Murdoch, damit beschäftigt, die geeignetste Form und Lage der Kohlendestillationsgefässe zu ermitteln. Er wandte sowohl wagerechte wie schräge Röhren und stehende Tiegel an, kam jedoch immer wieder auf die wagerechte Röhre zurück, die dann auch als eiserne Retorte, später als feuerfeste Chamotteretorte ausschließlich benutzt wurde. Nur den Querschnitt änderte man durch den Uebergang vom Kreis zur Oval- und ⌓ Form, und diese Arten wagerechter Retorten bildeten länger als 80 Jahre die einzigen praktisch angewandten Repräsentanten der Kohlendestillationsgefäße in der Leuchtgasindustrie.

Das Streben nach Erleichterung der Retortenhausarbeit trat selbstverständlich schon während dieser Zeit auf und machte sich zuerst in England geltend, wo man diese Frage durch Ausnützung der Schwerkraft beim Ziehen und Laden mit Hilfe schräg liegender und senkrechter Retorten zu lösen suchte. Als diese Versuche jedoch fehlschlugen, wandte man sich der Konstruktion von Zieh- und Lademaschinen für wagerechte Retorten zu, die auch von Erfolg begleitet war.

Die englischen Maschinen wurden auf dem Festlande ebenfalls eingeführt, durften sich hier aber bald des erfolgreichen Wettbewerbs deutscher Erzeugnisse erfreuen, jedoch findet man beide Fabrikate noch heute in deutschen Gaswerken vertreten.

Um 1884 begann man von neuem, Versuche zur Ausnützung der Schwerkraft im Retortenbetrieb anzustellen, diesmal mit mehr Erfolg! Coze erbaute in Reims einen Ofen mit schrägliegenden Retorten und bildete ihn auf Grund seiner während des Betriebs gewonnenen Erfahrungen so aus, daß er ihn bald darauf der Fachwelt vorführen konnte. Dieser Ofen erregte natürlich berechtigtes Aufsehen und die bei seinem Betriebe erzielten Ergebnisse veranlaßten seine baldige Einführung in die Leuchtgasindustrie, die in Amerika 1887, in England 1889 und in Deutschland 1891 erfolgte, nachdem noch einige wesentliche Abänderungen an dem ursprünglichen Modell vorgenommen worden waren.

Kurz darauf schieden sich die Gasfachmänner Deutschlands und Englands in zwei große Gruppen, von denen die eine wagerechte Retorten in Verbindung mit Zieh- und Lademaschinen, die anderen den Cozeofen für die Lösung der Beschickungs- und Entleerungsfrage hielt. Aus beiden Lagern wurden Betriebsresultate und Rentabilitätsberechnungen veröffentlicht, ohne daß man zu einer Einigung kam, und selbst heute kann der Streit noch nicht als entschieden angesehen werden.

Ob er jemals entschieden werden wird, erscheint sehr fraglich, denn mittlerweile ist als neuester Konkurrent die senkrechte Retorte aufgetaucht, auf welche erste Idee Murdochs man mit großem Erfolg zurückgegriffen hat. Im Anfang des Jahres 1904 drangen fast gleichzeitig die ersten Nachrichten über zwei Oefen mit stehenden Retorten, einen deutschen und einen englischen Ursprungs, in die Oeffentlichkeit. Hier stießen sie naturgemäß auf großes Interesse und regten die Erfindertätigkeit derart an, daß binnen kurzem viele solcher Konstruktionen bekanntgegeben wurden, von denen allerdings die meisten lediglich auf dem Papier standen. Nur einer derselben, der erstgenannten deutschen ist es gelungen, Anklang zu finden, ihre Einführung hat dafür aber auch einen Umfang erreicht, der in Anbetracht der kurzen Zeit als sehr bedeutend bezeichnet werden muß.

Während man derart bemüht war, die richtige Gestaltung und Lage der Retorten zu ermitteln, suchte man anderseits auch die Schwesterindustrie, die Destillationskokerei, zur Leuchtgaserzeugung auszunützen. In Deutschland sowohl wie vornehmlich in Amerika

war man in dieser Richtung tätig, doch sind in Deutschland bis heute nennenswerte Erfolge ausgeblieben. Dafür hat man hier aber in den Kammeröfen und Großraumretorten ein Bindeglied zwischen dem Koksofen und dem Retortenofen geschaffen, das etwas mehr Erfolg aufzuweisen hat.

Alle vorstehend genannten Abänderungen der Lage, Form oder Betriebsweise der Retorten verfolgen die gleichen Ziele, nämlich die Gaswerke durch Vereinfachung und Erleichterung der Retortenhausarbeit vom guten Willen der Arbeiter unabhängig zu machen und das Leuchtgas durch Verringerung des Arbeitslohns zu verbilligen.

Neben der Arbeiterfrage haben die Gaswerke jedoch noch eine zweite ebenso wichtige, die Kohlenfrage, zu lösen. Schon seit längerer Zeit macht sich alljährlich im Herbst und Winter eine Kohlenknappheit fühlbar, deren Ursachen in dem stets wiederkehrenden Eisenbahnwagenmangel (infolge der Zuckerrübenernte), dem stockenden Schiffsverkehr und der gesteigerten Nachfrage zu suchen sind. In gewissen Perioden tritt überdies direkte Kohlennot ein, hervorgerufen durch Bergarbeiterstreiks in den Kohlenrevieren Deutschlands, Englands, Frankreichs oder Belgiens.

Das Halten großer Kohlenvorräte ist nun wegen des Zinsverlustes, der Selbstentzündungsgefahr und der Qualitätsverschlechterung sehr mißlich. Außerdem erfordert es große Lagerplätze, die zumal in und bei großen Städten nicht billig zu beschaffen sind. Schließlich verursacht auch der Transport der Kohle zum Lager, das Aufstapeln daselbst und der Transport vom Lager zum Retortenhaus erhebliche Kosten. Es ist daher nur natürlich, daß man schon lange versuchte, die Kohle besser als durch die trockene Destillation allein für die Gaserzeugung auszunützen.

Der einzige gangbare Weg dafür bot sich in der schon lange bekannten Wassergaserzeugung aus dem Koksrückstand, doch zögerte man wegen der hohen, durch den großen Kohlenoxydgehalt bedingten Giftigkeit des Wassergases geraume Zeit, ihn zu betreten. In Amerika, wo man viel skrupelloser denkt als bei uns, wurde das Wassergas, mit Oelen karburiert, zuerst als Beleuchtungsmittel angewandt und bürgerte sich dank der dort vorhandenen großen Anthrazitvorräte sehr bald ein. Die erste Anlage entstand daselbst 1878, zwölf Jahre später waren schon 37 % sämtlicher Gaswerke Wassergasanstalten und 1899 bestanden 70 % der gesamten amerikanischen Leuchtgasproduktion aus Wassergas.

In England führte man das Wassergas erst 1891 ein, doch fand

es dort bei weitem nicht die gleiche Verbreitung wie in Amerika, schon weil es nicht allein, sondern stets in Mischung mit Destillationsgas verwendet wurde.

Am spätesten kam es nach Deutschland, wenn man von dem ersten fehlgeschlagenen Versuche in Frankfurt (1881) absieht. Hier begann man erst nach der Einführung des Auerlichts sich lebhafter für das Wassergas zu interessieren, was wohl hauptsächlich auf die technisch und ökonomisch gleich hoch zu bewertenden Erfolge Dellwiks um 1896 zurückzuführen ist. Heute findet man in Deutschland nur noch wenige Gaswerke, die einer Wassergasanlage entbehren, denn die Fachwelt hat sehr schnell erkannt, welch unvergleichlicher Nutzen sich aus ihr ziehen läßt.

Schließlich sind noch Bestrebungen zu erwähnen, die teils eine Aenderung des Destillationsprozesses, teils die Verwendung anderer Materialien als bituminöse Kohle zum Gegenstand haben. Einige dieser Verfahren haben sich schon überlebt, andere besitzen nur lokale Bedeutung und wieder andere sind ganz neuen Datums, über praktische Erfolge wird daher nicht viel zu sagen sein.

Die Entwicklung der Leuchtgasbereitung hat sich, wie wir sahen, in mehreren Richtungen vollzogen, und läßt sich zwanglos in folgende Gruppen ordnen:

I. Entwicklung der Retorten.
   1. Wagerechte Retorten mit maschineller Bedienung.
   2. Schräge Retorten.
   3. Senkrechte Retorten.
   4. Kammeröfen.

II. Entwicklung der Wassergas- und Mischgaserzeugung.

III. Sonstige Verfahren.

In dieser Anordnung sollen die einzelnen Gruppen im folgenden besprochen werden.

(Da ich außer der Patentliteratur fast nur das Journal für Gasbeleuchtung und das Journal of Gaslighting benutzte, glaubte ich von der Wiedergabe der einzelnen Literaturstellen absehen zu können und habe mich lediglich auf die Angabe der Verfasser und Erfinder beschränkt.)

I. Entwicklung der Retorten.

1. Wagerechte Retorten.

Die in den fünfziger und sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts allgemein eingeführten Gasretorten aus feuerfestem Ton besaßen bezüglich des Querschnitts die verschiedensten Formen und Abmessungen. Den kreisrunden Querschnitt hatte man schon bei den alten gußeisernen Retorten verlassen und durch den viereckigen, elliptischen und ⌓förmigen ersetzt, um eine größere Entgasungsfläche zu schaffen. Später verließ man auch den viereckigen und übernahm für die Schamotteretorten nur die ⌓Form und Ellipse, von denen die letztere die größte Verbreitung fand und auch heute noch am beliebtesten ist.

Von den aus einzelnen Steinen gemauerten Retorten ist man völlig abgekommen und verwendet in Deutschland meistens Retorten von ca. 3 m Länge, ca. 50 cm Weite und ca. 40 cm Höhe, die mit dem Boden aus einem Stück hergestellt werden. In England sind vielfach durchgehende Retorten von 5 bis 6 m Länge mit zwei Mundstücken in Betrieb, die von beiden Seiten beschickt und entleert werden können und gewöhnlich aus drei Teilen zusammengesetzt sind. Bei uns wird diese Art nur selten angetroffen.

Ohne Rücksicht auf die Länge der Retorten vereinigt man meistens sieben bis neun von ihnen in einem Ofen und ordnet sie in Reihen von zweien und dreien übereinander an. Die Befeuerung der Oefen bewirkt man heute stets mit Hilfe von Koksgeneratoren, die unter den Oefen liegen und mit dem entgasten Koks der untersten Retorten gefüllt werden.

In der Ausbildung der wagerechten Retorten und ihrer Oefen ist im letzten Vierteljahrhundert nichts Wesentliches geschehen, man hat sie scheinbar mit Einführung der Generatorfeuerung als abgeschlossen betrachtet. Ihre Vervollkommnung liegt lediglich auf dem Gebiete der Bedienung, und darin ist Bedeutendes geleistet worden.

Die primitivste Art der Beschickung, die man in manchen kleinen Gaswerken auch heute noch findet, geschieht durch Einwerfen der Kohle von Hand mit Hilfe von Ballastschaufeln. Sie ist naturgemäß nicht leicht, besonders wenn die höher liegenden Retorten zu laden sind, erfordert viel Arbeitskräfte und ist unökonomisch und unhygienisch, da während der ganzen Ladezeit der Retorte Gas und Wasserdampf entquillt. Die Gleichmäßigkeit und Stärke der ein-

Fig. 2.

Ladewagen mit Ladevorrichtung von Gardener

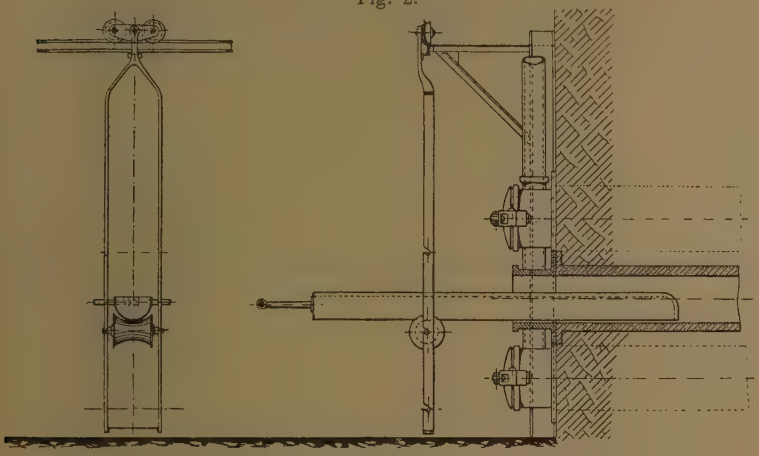
und 2 veranschaulichen werden. In ihnen haben wir die primitivsten Formen der Lademaschinen zu erblicken.

Diese waren auch schon frühzeitig Gegenstand der Erfindertätigkeit gewesen und wurden zuerst um 1760 in England konstruiert, wo sie infolge der dortigen hohen Arbeitslöhne direkt eine Notwendigkeit waren. Die Zahl der dort geschützten Lademaschinen ist sehr groß und jedes Jahr bringt neue Patente bezügliche Konstruktionen, es würde daher ein aussichtsloses Unternehmen sein, selbst einen Teil

derselben zu beschreiben, auch wäre es kaum lohnend, da nur ganz wenige von ihnen prinzipielle Unterschiede zeigen. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, ohne Rücksicht auf die chronologische Reihenfolge und das Erfindungsland ausschließlich solche Maschinen zu besprechen, die heute praktisch angewandt werden oder ganz bezeichnende Merkmale tragen.

Die weitaus meisten, besonders alle älteren Maschinen stützen sich in ihrer Konstruktion durchweg auf Cleggs Lademulde und sind sämtlich mit einer solchen oder mehreren ausgerüstet. Die Verschiedenheit der Maschinen liegt teils in der Form dieser Mulde, teils in der Art ihrer Bewegung, teils in der Art der Antriebskraft. So findet man

Fig. 2.



Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft.

neben der gewöhnlichen drehbaren Mulde solche mit zwei durchbrochenen Bodenplatten, deren Oeffnungen durch Bewegung der einen gegeneinander versetzt bezw. aufeinander eingestellt werden können. Andere sind durch Klappen, die nur nach vorwärts drehbar sind, in einzelne Fächer geteilt und mit einem Boden versehen, der für sich aus der Retorte herausgezogen werden kann. Beim Zurückziehen der Mulde legen sich dann die Klappen wagerecht, so daß die Kohle in der Retorte bleibt. Diese letztere Art ist neuerdings noch insofern vervollkommnet worden, als man den Muldenboden nur bis vorn in die Retorte hineinragen läßt und im übrigen die Kohle auf dem Retortenboden weiterschiebt. Der Platzersparnis halber zerlegt man überdies noch die Mulde in einzelne, durch Gelenke

miteinander verbundene Abschnitte und kann sie dann außerhalb der Retorte auf eine Trommel aufwickeln.

Die Bewegungsmechanismen bieten im allgemeinen nichts für die Lademaschinen typisches, sondern sind von anderen Maschinen auf letztere übertragen worden.

Als Antriebskraft wird neben der Menschenkraft jede Art von Motor benutzt, besonders beliebt sind Preßwasserkraft, Elektrizität und Dampfkraft, während Gasmaschinen und Seil- oder Riemenantrieb sich seltener finden.

Eine sehr einfache, sinnreich konstruierte Maschine mit Mulde, für Antrieb durch Menschenkraft bestimmt, ist der in Fig. 3 (Seitenansicht) und Fig. 4 (Rückansicht) dargestellte Ladeapparat „Zwilling" von C. Eitle in Stuttgart. Er besitzt einen auf Schienen längs des Ofenblocks bewegbaren Laufwagen, auf welchem eine Laufkatze rechtwinklig zum Hauptschienenstrang bewegt werden kann. An letzterer hängt eine in der Höhenlage verstellbare, der Länge nach geteilte Lademulde, deren beide Hälften durch einen Hebel nach oben zu klappen sind. Zur Bedienung ist ein Mann erforderlich. Er füllt die Mulde mit Kohle, bringt sie vor die zu beschickende Retorte und fährt sie nach Einrichtung der Höhenlage ein. Darauf klappt er mittels des Hebels die Muldenhälften nach oben, die Kohle fällt auf den Boden der Retorte und die entleerte Mulde wird wieder zurückgezogen. Der Retortenquerschnitt in Fig. 3 zeigt die freischwebende, beladene Mulde und die beiden aufgeklappten Hälften. Nach Angabe der Firma ist dieser Ladeapparat schon in mehr als 200 Gaswerken eingeführt worden.

Von der großen Zahl der in England konstruierten Maschinen haben nur zwei sich zu halten vermocht, diejenige von West und die von Arrol-Foulis, deren Urtypen aus dem Jahre 1873 stammen. Beide arbeiten mit Lademulden, unterscheiden sich voneinander aber sowohl bezüglich dieser als in Hinsicht auf ihren Antrieb.

Die mit Druckwasser von 50 Atm. betriebene Maschine von Arrol-Foulis wurde als erste in Deutschland verwendete Lademaschine 1892 auf dem Gaswerk zu Charlottenburg errichtet und arbeitete dort sehr zufriedenstellend. Dennoch fand sie keine weitere Verbreitung, woran vielleicht die Antriebskraft Schuld trägt.

Verbreiteter als sie ist die Maschine von West, die auch in England viele Freunde hat. Dort treibt man sie allgemein mit Seilen von einer Transmission aus an, während in Deutschland Preßluft vorgezogen wird. In ihrer älteren Form Fig. 5 arbeitet sie mit einer einfachen Lademulde, die zweimal in die Retorte eingeschoben und

Fig. 3.

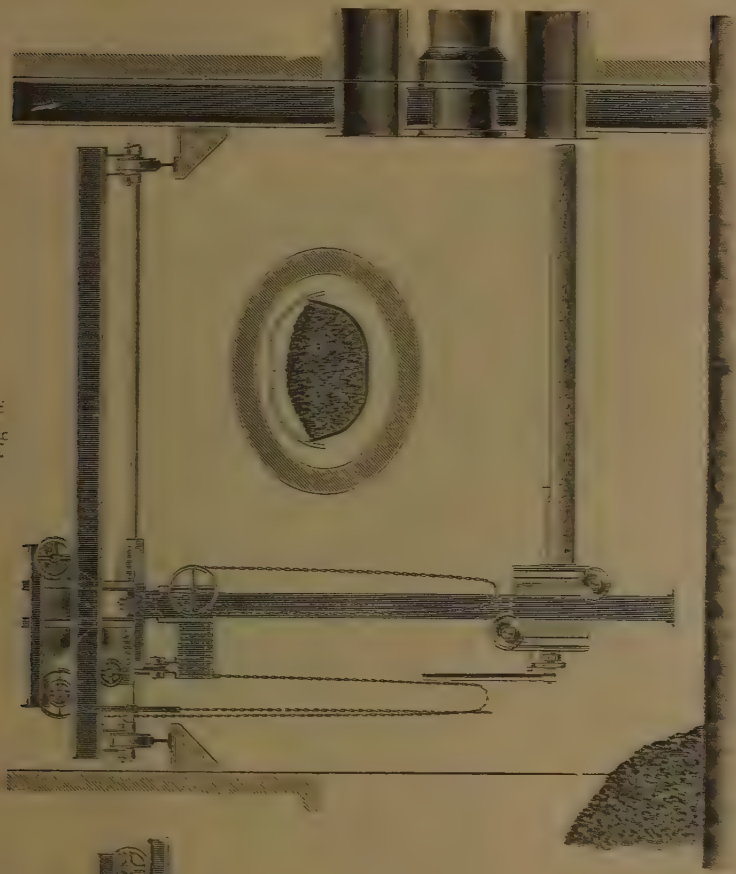
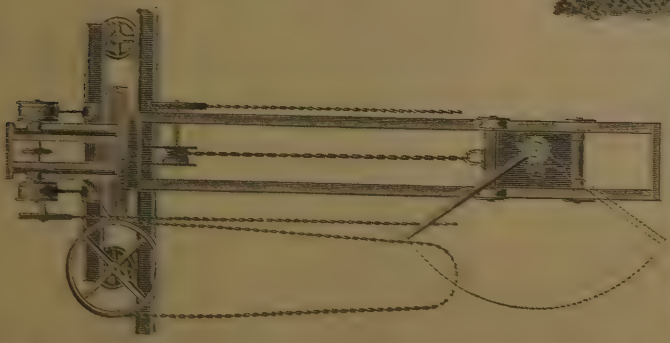
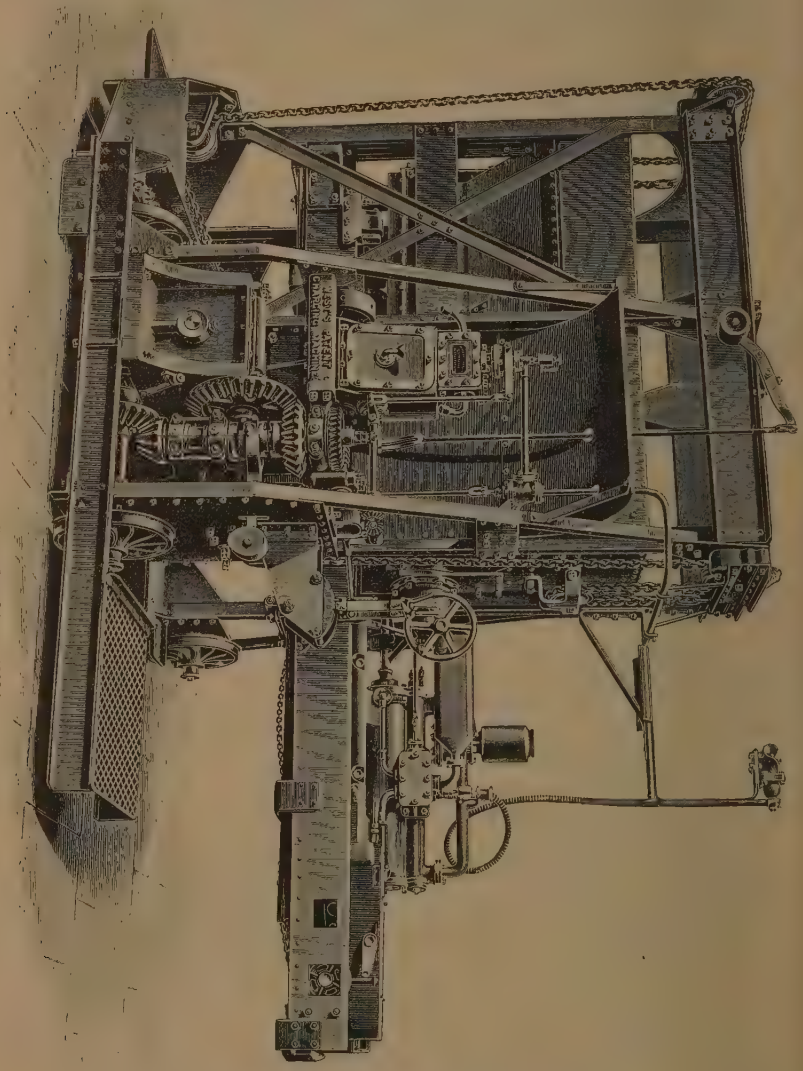


Fig. 4.



einmal nach rechts, einmal nach links umgekippt wird, so daß sich die Kohle an den Retortenwandungen aufbäuft und in der Mitte der

Charge eine Furche bleibt. Die Kohle liegt infolgedessen in der Mitte nicht zu hoch und wird gleichmäßig entgast. Bei der neueren Form



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1903.)

ist die Mulde wie bei Eitles Apparat längs geteilt; sie wird voll beschickt, nur einmal eingefahren und in der Retorte ihre Hälften

nach außen umgekippt. Der Erfolg ist gleich dem früheren, doch wird an Zeit gespart.

Bronder rüstet seine Lademaschine mit mehreren einfachen Mulden aus und hat auf dem Gaswerk zu Toronto eine solche errichtet, die drei übereinanderliegende Retorten gleichzeitig zu beschicken vermag. Aus den darüber bisher veröffentlichten Resultaten ist jedoch noch nicht zu entnehmen, ob mit dem Betriebe dieser Maschine wesentliche Vorteile verbunden sind.

Ein eigenartiges Ladeorgan besitzt die durch Menschenkraft angetriebene Lademaschine von Kämmerling (D.R.P. Nr. 65036). Bei dieser wird ein Rollenrahmen mit endloser Kette in die Retorte geschoben und vermittels dieser Transportkette Kohle eingebracht, während man gleichzeitig den Rahmen zurückzieht, so daß die Retorte gleichmäßig geladen wird. Das Gaswerk zu Köln benutzt eine solche Ladevorrichtung, die sich scheinbar recht gut bewährt. Nach dem Zusatzpatent Nr. 69141 ersetzt Kämmerling die Kette durch einen Schneckentransporteur, der in einer Mulde liegend eingefahren wird.

Während bei allen Lademaschinen des vorigen Jahrhunderts das Ladeorgan in die Retorte eingeführt und dort entleert wird, hat man vor einigen Jahren auf die älteste Beschickungsmethode, das Einwerfen, zurückgegriffen und mit Erfolg Maschinen konstruiert, welche die Kohle von außen in die Retorte hineinschleudern. Man bedient sich dazu bei den drei bis jetzt existierenden Konstruktionen schnell kreisender Schleudervorrichtungen, denen die Kohle aus einem hochliegenden Meßgefäß zugeführt wird. Das etwaige Mundstück der Schleuder wird so nahe an das Retortenmundstück gebracht, daß der Maschinist nicht durch entweichendes Gas oder die strahlende Wärme der Retorte belästigt wird.

Die erste Kohlenschleuder wurde von C. Eitle im Jahre 1892 (D.R.P. Nr. 60267) konstruiert, mehrfachen Abänderungen unterzogen, da sie sich in ihrer ursprünglichen Form nicht bewährt hatte und um 1904 in die Praxis eingeführt. In ihrer heutigen Form, Fig. 6, besitzt sie als Ladeorgan eine Trommel mit zwei schnell rotierenden Flügeln, welche die Kohle in die Retorte werfen. Dicht über der Trommel befindet sich ein Meßgefäß, das eine Retortenladung faßt; eine darin liegende Transportschnecke führt der Schleuder die Kohle gleichmäßig in kleinen Mengen zu. Das Meßgefäß erhält seine Kohle aus einem auf dem Maschinenrahmen angebrachten Hochbehälter mit Hilfe teleskopartig ineinandergesteckter Schurren, die es ermöglichen, die Maschine auf verschiedene Höhen je nach Lage der Retorten einzustellen.

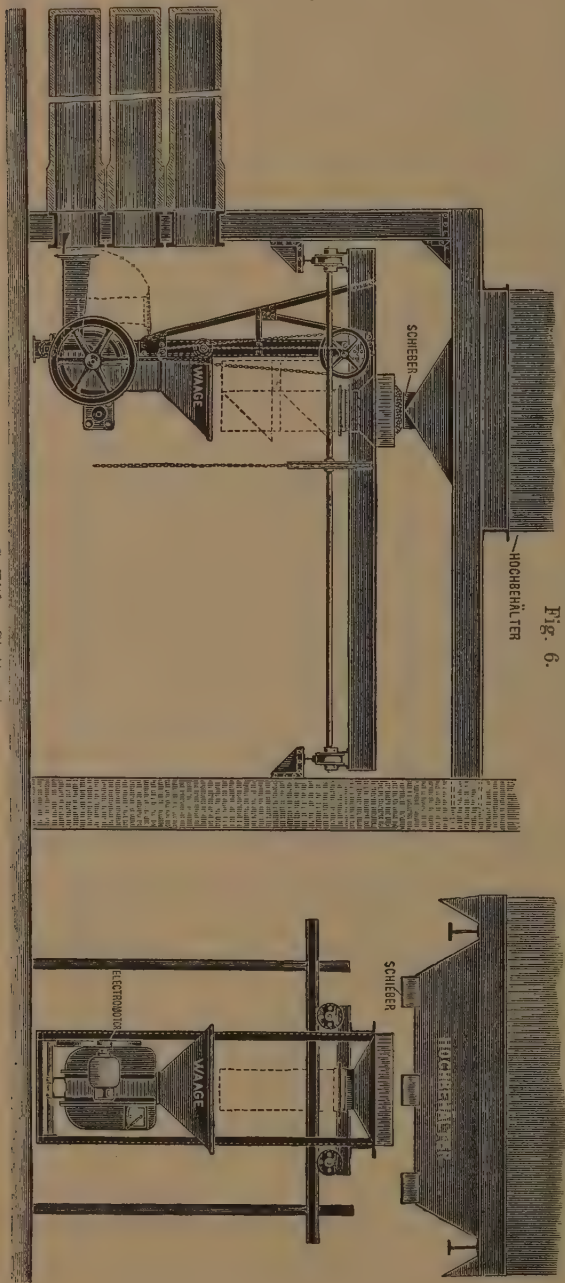


Fig. 6.

Vor dem Anlassen des Elektromotors, der als Antrieb dient, wird die Maschine auf die gewünschte Schichthöhe der Kohle und die Retortenlänge eingestellt. Sie schleudert im Betrieb zunächst wagerecht, dann senkt sich das Mundstück selbsttätig und langsam und gleichzeitig senkt sich auch eine Prellplatte in den Weg der Kohle, um die lebendige Kraft der letzteren mehr und mehr abzuschwächen. Hierdurch erreicht man eine gleichmäßige Lagerung der Kohle; um die Schicht in der Mitte nicht dicker als an den Seiten zu halten, sind die Schleuderflügel so ausgebildet, daß sie die Kohle abwechselnd rechts und links an die Retortenwandungen werfen.

Der Kohlenprojektor von de Brouwer (Fig. 7)

C. Eitle, Stuttgart.

weicht in der Konstruktion erheblich von der vorbeschriebenen Schleuder ab. Ueber drei Rollen ist ein Lederförderband geführt, auf dem eine Rillenscheibe mit peripherischer halbkreisförmiger Aushöhlung

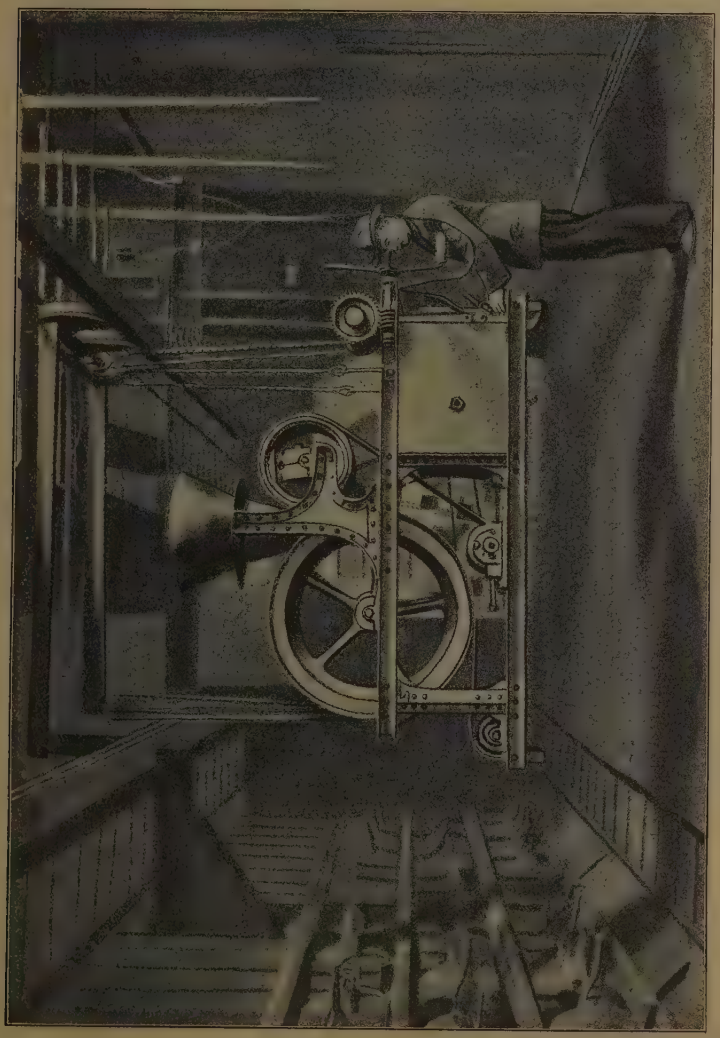


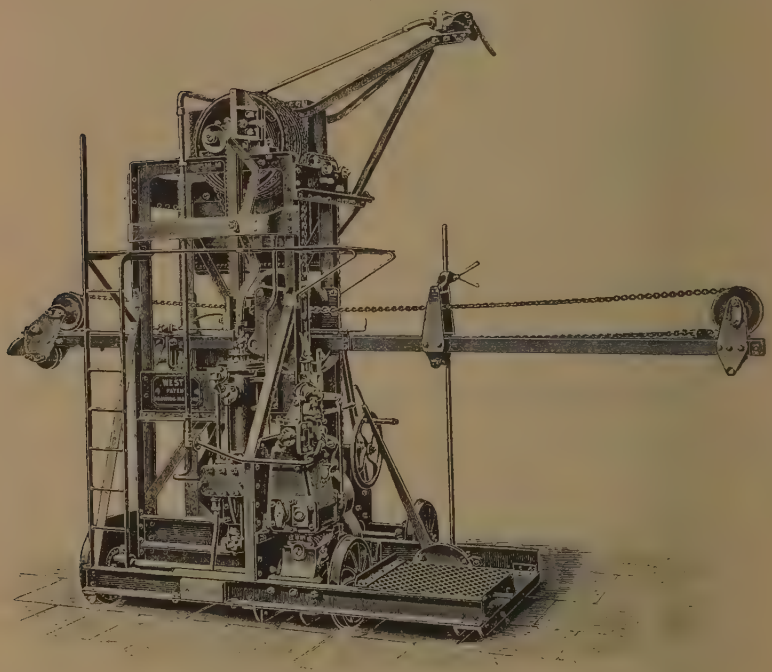
Fig. 7. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft.

derart liegt, daß ihr Kranz mit dem Lederband einen halbkreisförmigen Kanal bildet. Die vorderste Rolle wird durch einen Elektromotor in schnelle Drehung versetzt und bewegt dadurch sowohl das Band wie

auch die Scheibe. Nun füllt man aus einem Meßgefäß Kohle zwischen Scheibe und Band und diese erhält dann eine so große Geschwindigkeit, daß sie unten 6 bis 8 m weit in horizontaler Richtung weggeschleudert wird. Ein Senken der Maschine während des Ladens findet nicht statt, doch wird sie vom Maschinisten etwas hin und her geschwenkt zur Erzielung einer gleichmäßig dicken Kohlenschicht.

Die dritte Konstruktion dieser Gattung ist die Pariser Turbinen-

Fig. 8.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1903.)

maschine. Bei ihr wird die Gleichmäßigkeit der Kohlenschicht durch allmähliche Verringerung der Schleudergeschwindigkeit erzielt.

Die Kohlenschleudern sind noch zu neuen Datums, als daß man schon ein abschließendes Urteil über sie abgeben könnte, sie haben jedoch infolge ihrer Einfachheit etwas ungemein Bestechendes im Vergleich mit den älteren Muldenlademaschinen. Ihre bewegten Teile lassen sich sämtlich staubdicht einkapseln, was für Maschinen, die im Retortenhaus arbeiten, von größter Wichtigkeit ist, bei den älteren

aber nicht ausgeführt werden kann. Diese Staubsicherheit, Einfachheit und die damit verbundene Billigkeit sichert den Schleudern einen großen Vorsprung vor ihren Vorgängern, der ihre weitere Einführung wohl befördern wird, falls sich im Dauerbetrieb nicht schwerwiegende Nachteile herausstellen.

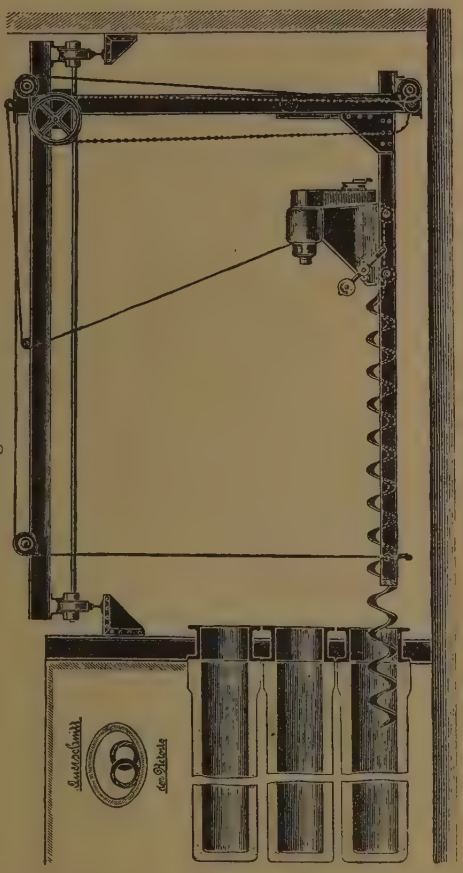


Fig. 9. C. Eitle, Stuttgart.

Bei der Konstruktion von Ziehmaschinen hat man wie bei den Lademaschinen ebenfalls die Handarbeit nachgeahmt. Bei den meisten wird eine schwere Kratze über die Koksschicht hinweg in die Retorte geführt, gesenkt und darauf mit dem Koks herausgezogen, doch muß man diese Manipulation mindestens drei- bis viermal ausführen, um die Retorten völlig zu entleeren. Auf diesem Prinzip basieren außer vielen anderen die Ziehmaschinen von West und Arrol-Foulis. Eine derselben, die von West, ist in Fig. 8 wiedergegeben.

Borchardt führt das Entleeren ähnlich dem Laden aus, indem er eine Blechmulde zwischen Koks und Retortenboden schiebt, so daß sich der Koks in die Mulde legt und mit ihr herausgezogen werden kann. Diese Operation mag sich bei neuen Retorten leicht ausführen lassen, ob sie aber auf die Dauer von Erfolg begleitet ist, erscheint sehr zweifelhaft. Gellendien äußert sich jedenfalls skeptisch darüber,

und von irgend größerer Verbreitung der aus dem Jahre 1891 stammenden Maschine hat man nichts gehört.

Ein gänzlich anderes Prinzip, das übrigens schon Gegenstand eines englischen Patentes von Darlington und Scott aus dem Jahre 1873 ist, liegt der Ziehmaschine „Schlange“ von C. Eitle zu Grunde. Bei dieser, Fig. 9, bohren sich, elektrisch angetrieben, zwei mit ihren Windungen ineinandergreifende, korkzieherartige Spiralen in den Koks ein, die rechts resp. links gedreht sind und in entgegengesetzter Richtung bewegt werden. Der Koks wird dadurch losgebrochen und wandert rückwärts aus der Retorte hinaus. Sind die Spiralen bis zum Retortenboden vorgedrungen, werden sie unter steter Drehung wieder zurückgezogen. Leider sind Mitteilungen über die Bewährung dieses Apparates in der Praxis noch nicht bekannt geworden, nur der Erfinder selbst berichtet, daß die Maschine in Cannstatt sehr gute Resultate ergeben habe, ein Urteil dürfte daher zum mindesten verfrüht sein.

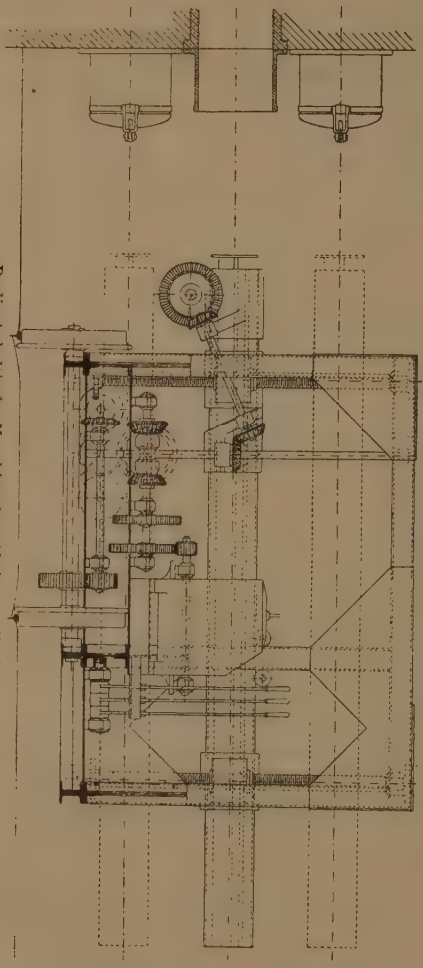


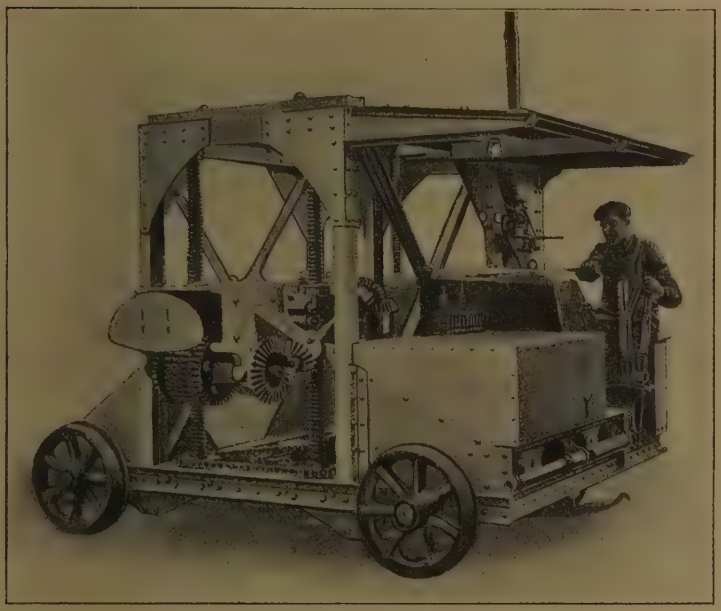
Fig. 10.

Wesentlich leichter als das Ziehen gestaltet sich das Ausstoßen des Koks, das aber nur bei durchgehenden Retorten mit zwei Mundstücken möglich ist und zuerst von Schimming in Charlottenburg ausgeführt wurde. Es gestattet, eine stärkere Retortenladung anzu-

wenden, da kein Raum zur Einführung des Ziehhakens über dem Koks zu sein braucht.

Die Ausstoßmaschinen sind ähnlich den Ausdrückmaschinen für Koksöfen konstruiert und besitzen als Hauptorgan einen Preßkopf an einer wagrecht liegenden Zahnstange, der durch ein Zahnrad in die Retorte geschoben und wieder herausgezogen wird. Der Retortenlage entsprechend kann der Ausstoßer natürlich in verschiedene Höhenlagen gebracht werden. Bei der Pariser Ausstoßmaschine, Fig. 10

Fig. 11.



Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft.

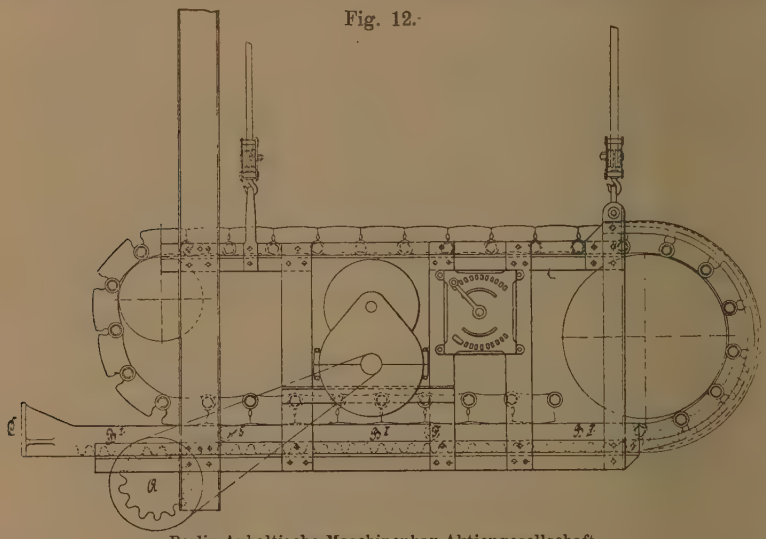
und 11, besteht die Zahnstange aus drei Teilen, die teleskopartig ineinandergeschoben sind und beim Ausstoßen auseinandergezogen werden, wodurch man sehr viel Platz spart. Der gleiche Vorteil wird mit der Ausstoßmaschine von de Brouwer erreicht, bei welcher, wie Fig. 12 und 13 zeigen, die Zahnstange aus einzelnen Gliedern besteht, die auf Trommeln aufgewickelt sind.

Nachdem man das Ausstoßen des Koks in den Retortenbetrieb eingeführt hatte, lag der Gedanke nahe, beide Operationen, das Entleeren und das Laden, zu einer zu verbinden, indem man die Stange des

Stößers als Mulde ausbildete. Dadurch entstanden die kombinierten Entlade- und Lademaschinen, von denen zum Schluß zwei erwähnt werden sollen.

Die Maschine der Fabrik Oerlikon, Patent Oerlikon und Bertrand, besitzt eine Lademulde mit Ausstoßschild, deren Boden für sich allein aus der Retorte zurückgezogen werden kann. Zum Betriebe füllt man die Mulde mit Kohle und fährt sie in die zu beschickende Retorte ein, wobei der Koks auf der anderen Seite hinausgeschoben wird. Darauf zieht man den Muldenboden zurück, die Kohle fällt auf den Retortenboden und nun wird auch der Muldenrahmen wieder herausgezogen, wobei sich der mit Gelenk befestigte Ausstoßschild wagrecht

Fig. 12.



Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft.

legt und über die Kohle weggleitet. Ganz ähnlich ist die Maschine von Fiddes-Aldridge konstruiert, nur besteht ihr Muldenrahmen aus einzelnen Gliedern, die im Ruhezustand auf eine Trommel aufgewickelt sind. Einen eigenen Boden besitzt die Mulde nicht, es wird lediglich ein Rutschblech von der Maschine bis in das Retortenmundstück geschoben, im übrigen dient der Retortenboden gleichzeitig als Boden der Mulde. Von einer bildlichen Wiedergabe der Maschinen mag abgesehen werden, da sich beide noch im Versuchsstadium befinden. Eine Maschine von Oerlikon arbeitet seit 1905 auf dem Werke der Compagnie du Gaz de Wazemmes in Lille und Maschinen nach Fiddes-Aldridge sind in Pontypridd und Liverpool in Betrieb.

2. Schrägliegende Retorten.

Wie schon flüchtig erwähnt, wandte bereits Murdoch in den ersten Jahren des vergangenen Jahrhunderts versuchsweise schräge

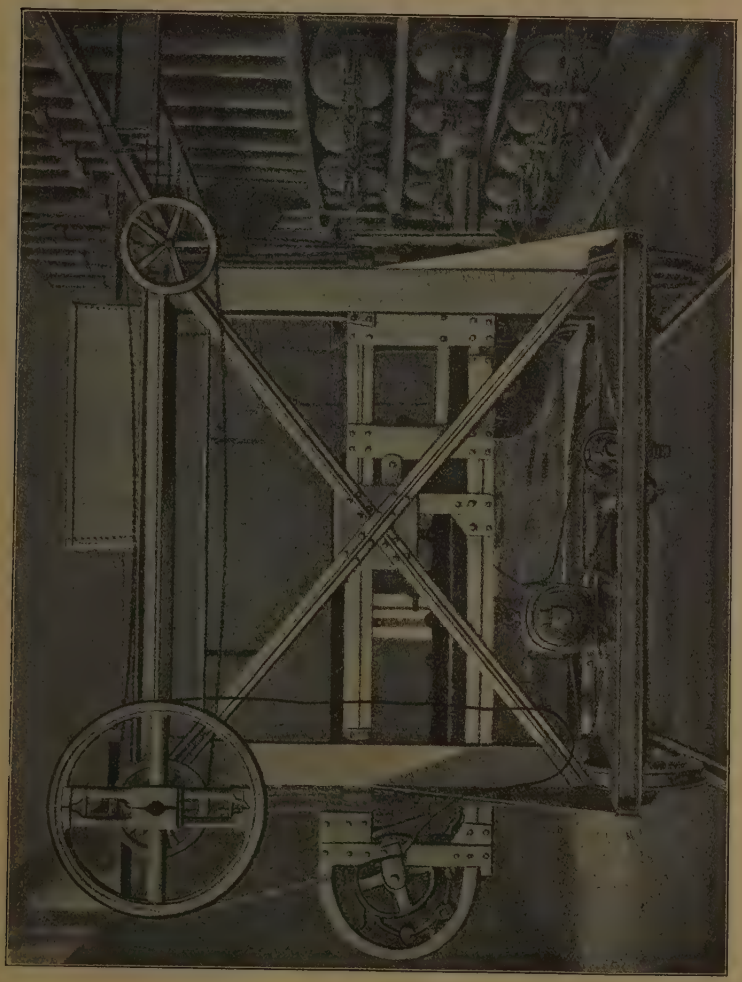
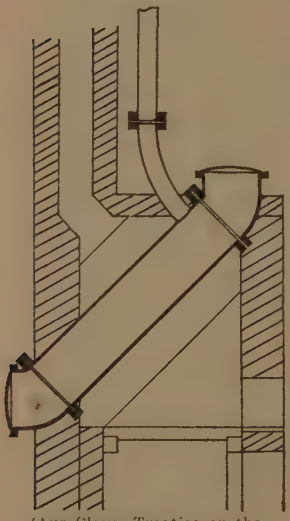


Fig. 13. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft.

Destillationsgefäße zur Gaserzeugung an, nachdem er das Ungeeignete der Tiegelform erkannt hatte. Seine Retorte ist in Fig. 14 (nach Clegg) wiedergegeben. Murdoch gab ihr anfangs kreisrunden, später

ovalen Querschnitt, verließ sie jedoch trotz ihrer Vorzüge wieder, da sie zu wenig dauerhaft war und nicht ökonomisch betrieben werden konnten. Nun ruhten diese Versuche viele Jahre hindurch. Zwar finden sich hie und da Bestrebungen zur Anwendung schräger Retorten, sie waren aber sämtlich erfolglos, bis es 1884 André Coze in Reims gelang, einen wirklich brauchbaren Ofen mit geneigten Retorten zu schaffen. Die ersten genaueren Berichte darüber stammen jedoch erst aus den Jahren 1889 und 1890, ein Beweis dafür, welche Schwierigkeiten bei der Konstruktion zu überwinden waren. In Fig. 15 ist dieser erste Ofen in seiner praktisch eingeführten Form dargestellt. Die Retorten faßten 160 bis 170 kg Kohle (gegen 120 kg bei wagrechten) und bildeten mit der Horizontalen einen Winkel von 30°. Ihre Beschickung geschah durch Muldenwagen, deren Inhalt in die am oberen Ende der Retorten angesetzten gußeisernen Krümmer entleert wurde.

Fig. 14.



(Aus Clegg, Treatise on the Manufacture of Coal Gas.)

Diese Krümmer waren die schwächste Stelle der Konstruktion Cozes, da sie naturgemäß infolge der hohen Temperatur, welche sie beim Ziehen der Retorten annahmen, schnell verbrannten. Bredel, Morris und van Vestraut, Hunt, Coze, Braidwood u. a. konstruierten dann verschiedene Füllvorrichtungen, Kombinationen fahrbarer Fülltrichter mit Schurren oder Einlaufrohren, durch welche die Eisenkrümmer überflüssig wurden.

Auf den ersten Blick erscheint es bei dem Cozeofen auffallend, daß man die Steigrohre nicht dem natürlichen Auftrieb der Gase entsprechend am hochliegenden Ende angebracht hat. Die Erfahrung lehrte jedoch den Erfinder schon bei seinen ersten Versuchen, daß beim Abziehen der Gase am oberen Ende Teerverkokung und Steigrohrverstopfung eintrat, und diese Erfahrung wurde auch von Körting 1889 bei Versuchen auf dem Gaswerk Erdberg bei Wien durchaus bestätigt. Daher brach man von vornherein mit dieser Anordnung und zog die Gase am unteren Retortenende ab, obgleich dabei ein großer Teil über glühende Koksschichten zu streichen hat, was hinreichende Gelegenheit zu pyrogenen Zersetzungen der schweren Kohlenwasserstoffe bietet.

Doch werden dadurch die Steigrohrverstopfungen vermieden, welche zu den lästigsten Betriebsstörungen im Retortenhause gehören.

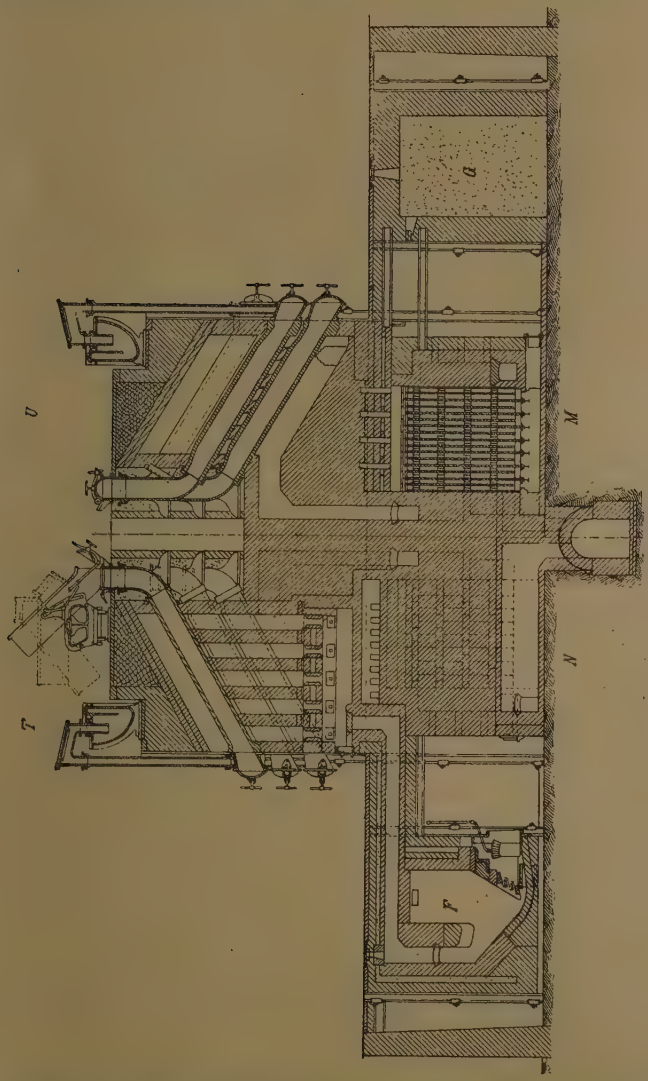


Fig. 15. (Aus Journal für Gasbeleuchtung 1890.)

Ueber den besten Neigungswinkel herrschten in den ersten Jahren nach Einführung der Cozeöfen Meinungsverschiedenheiten. Coze selbst

wandte in Reims, St. Louis, Erdberg und anderen Orts 30° an, in Kensal Green lagen die Retorten unter 29,5°, in Beckton unter 38° und in Greenwich unter 36°. Bei 30° reichte der Böschungswinkel meist nicht aus, um den Koks gut rutschen zu lassen, besonders wenn er ungar oder die Retorten schon alt und uneben waren. Die starke Neigung von 36 bis 38° verursachte dagegen Kohleanhäufungen im unteren Retortenteil, die Trewby veranlaßten, beim Füllen ein Blech in die Retorte zu schieben, welches den oberen Retortenraum von Kohle freihielt und nach dem Füllen herausgezogen wurde. Dies bedeutete jedoch eine höchst unnötige Erschwerung des Betriebes, weshalb man die starke Neigung verließ und ziemlich allgemein wie auch noch heute 32 bis 33° anwandte.

Die verschiedenen Formen des Querschnitts geneigter Retorten sind von einer vom deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern niedergesetzten Kommission sorgfältig geprüft worden. Diese fand den kreisrunden Querschnitt am ungeeignetsten wegen der großen Reibung und der ungleichen Schichtendicke; als zweckmäßigste Form erkannte sie die Retorten mit grader oder flach nach außen gebogener Unterseite.

Früher gab man den Retorten z. B. in Kensal Green (nach Mac Minn) einen nach unten etwas verjüngten Querschnitt, ging hiervon jedoch wenigstens in Deutschland sehr bald ab und zog es vor, den unteren Querschnitt um 50 bis 70 bis 100 mm breiter als den oberen zu gestalten, eine Maßnahme, deren Zweckmäßigkeit ohne weiteres einleuchtet. Die Retortenlänge war noch Ende der Neunzigerjahre gering und variierte von 3,48 bis 4,57 m. Marshall hielt Retorten von mehr als 4,5 m direkt für nachteilig, weil die Leuchtkraft des Gases dadurch herabgehe, die Graphitbildung steige und die Retorten nicht aus einem Stück gefertigt werden könnten. Die spätere Erfahrung hat aber gelehrt, daß längere Retorten sich mit großem Vorteil anwenden lassen und heute sind Retorten von 6 m Länge sehr beliebt.

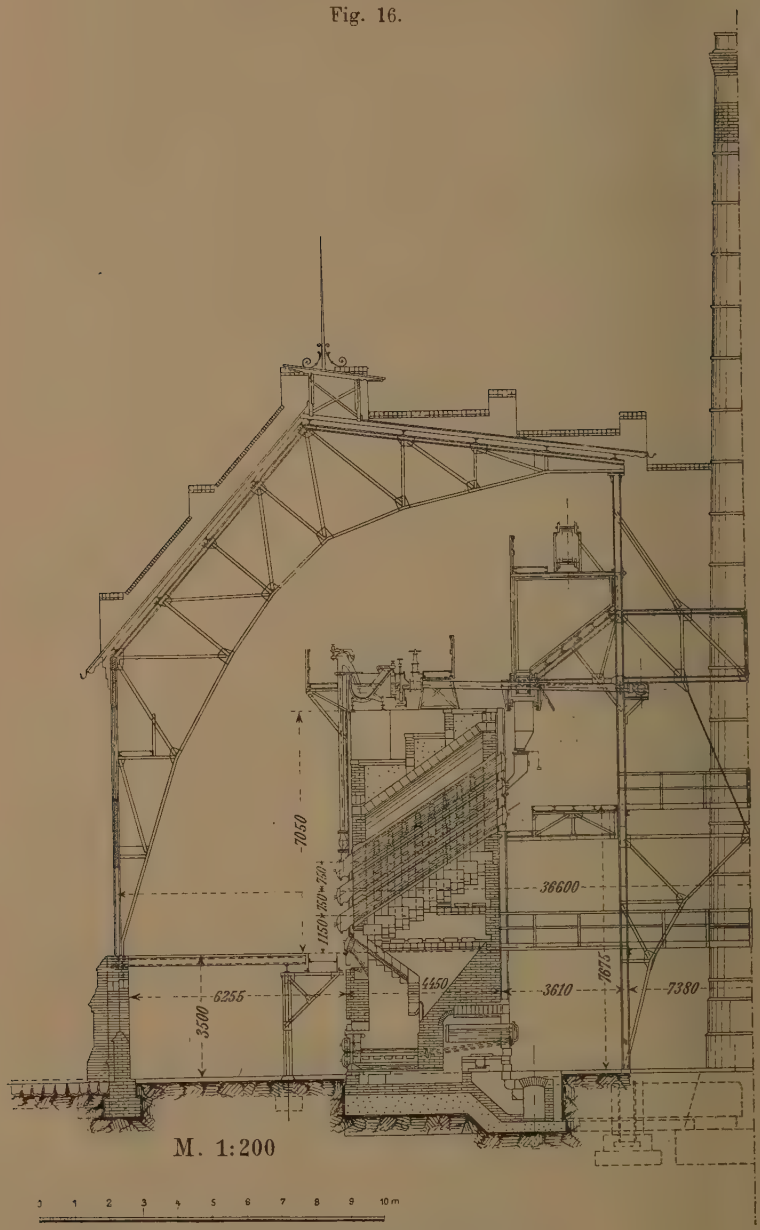
Die Einführung der Cozeöfen in den praktischen Betrieb geschah um 1889 in England, Amerika und Oesterreich. Erst 1891 kamen die ersten derartigen Oefen in Deutschland in Betrieb und zwar in Stettin, Berlin und Dresden. Es dauerte jedoch lange, bis das neue System die Schwierigkeiten in Bau und Betrieb überwunden hatte, und erst vom Jahre 1898 ab begann es, den bestehenden Systemen ernstlich Konkurrenz zu machen. Merz berichtet darüber, daß von allen bis zum Jahre 1902 erbauten Cozeöfen 75 bis 80% auf die Periode nach 1898 kommen und gibt über die bis 1902 errichteten Oefen folgende Zahlen an:

Land	Zahl der Oefen	Zahl der Retorten	Gesamtretortenlänge m	Jährliche Gaserzeugung cbm
England u. Schottland .	1093	8087	46 027	1 086 000 000
Deutschland	526	4734	19 477	752 000 000
Oesterreich-Ungarn . .	203	1804	6 440	207 000 000
Schweden, Norwegen u. Dänemark	80	701	3 116	103 000 000
Schweiz	58	522	1 863	60 000 000
Italien	42	378	1 565	51 000 000
Holland	38	333	1 447	47 000 000
Frankreich	27	220	897	30 000 000
Spanien	20	180	868	25 000 000
Amerika	16	144	773	25 000 000
Summe	2103	17 103	82 473	2 386 000 000

Da Großbritannien im Jahre 1900 in 693 Gaswerken 4302 Millionen Kubikmeter Gas erzeugte und Deutschland in 245 Werken rund 1085 Millionen, so wurden in Großbritannien ca. 25 %, in Deutschland ca. 70 % der gesamten Gasmenge in Oefen mit geneigten Retorten erzeugt, die Einführung der letzteren war also in Deutschland fast dreimal so lebhaft wie in Großbritannien.

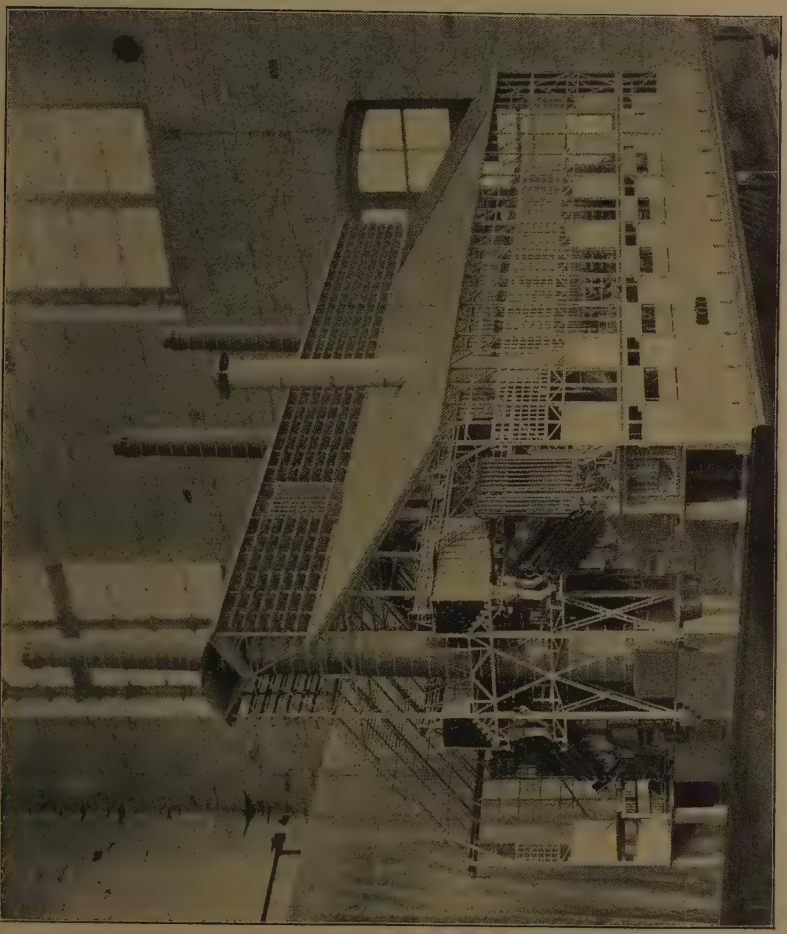
Die in Deutschland heute existierenden Schrägöfen sind keine eigentlichen Cozeöfen, sondern repräsentieren zum größten Teil deren von Hasse und Didier abgeänderte Form, welche von der Stettiner Chamottefabrik vorm. Didier zu ihrer heutigen Vollkommenheit ausgebildet worden ist. Fig. 16 zeigt einen solchen modernen Ofen mit neun schrägen Retorten und Generatorfeuerung, wie er auf dem Gaswerk Breslau-Dürrgoy errichtet wurde und in der Fig. 17 ist die Photographie des Modells eines für das Gaswerk Nürnberg bestimmten Ofens der Stettiner Chamottefabrik wiedergegeben, das sich im Deutschen Museum zu München befindet. Die Retorten liegen mit 32° Neigung in drei Reihen übereinander und erhalten ihr Heizgas aus dem unten liegenden, mit Wasserschiff versehenen Koksgenerator. Die Kohle wird aus hochliegenden Bunkern in fahrbare Meßgefäße gezapft und aus diesen mit Hilfe schräg auslaufender Fülltrichter in die Retorten eingelassen. Das Gas entweicht am unteren Retortenmundstück durch lange Steigrohre in die auf den Oefen liegende Vorlage und durch diese zu den Kühlern, Waschern und Reinigern. Der Koks rutscht nach Oeffnen des unteren Mundstücks und Wegnahme der inneren

Fig. 16.



Stettiner Chamottefabrik vorm. Didier.

Stütze aus der Retorte heraus und fällt in die vor den Oefen befindliche Transportrinne, in der er abgelöscht und mechanisch fortgeschafft wird. Man sieht daraus, daß von eigentlicher, schwerer Arbeit wie bei wagrechten Retorten nicht die Rede ist, allerdings erfordert dafür



Stettiner Chamottefabrik vorm. Didier.

der Ofen eine Anzahl mechanischer Vorrichtungen, ohne die jedoch in größeren Gaswerken heute überhaupt nicht mehr auszukommen ist.

Damit kommen wir zu der Frage, ob die geneigten Retorten tatsächlich erhebliche Vorteile gegenüber maschinell bedienten wag-

rechten Oefen bieten und ob diese etwaigen Vorteile nicht durch besondere Nachteile ausgeglichen werden.

Die Hauptmängel der wagrechten Retorten im allgemeinen bestehen darin, daß die Retortenöfen verhältnismäßig viel Grundfläche beanspruchen, daß man zu ihrer Bedienung eine große Anzahl geschickter Arbeiter braucht und daß die Bedienungsmannschaften beim Ziehen und Laden durch Wasserdampf und austretendes Gas stark belästigt werden. Die Steigrohre verstopfen sich häufig und das Ausgraphitieren der Retorten erfordert viel Zeit und Arbeit. Durch die Verwendung von Zieh- und Lademaschinen lassen sich allerdings die Bedienungsmannschaften an Zahl erheblich reduzieren, jedoch ist es nötig, stets Reserveteile für die wichtigeren Organe der Maschinen vorrätig zu halten, da Brüche gar zu leicht vorkommen und Reparaturen viel Zeit erfordern. Man wird aber immer gezwungen sein, bei einem Maschinenbruch die Retorten eine Zeitlang von Hand bedienen zu lassen und kann sich daher nicht im gewünschten Maße von geübten Feuerleuten frei machen.

Die Belästigung der Arbeiter durch den Dampf vom Kokslöschen läßt sich durch mechanische Lösch- und Transportvorrichtungen vermeiden, während man den Austritt brennenden Gases und Qualmes beim Laden weniger gut verhindern kann. Wie wir sahen, ist allein bei der Lademaschine Kobold von C. Eitle S. 244 eine Vorkehrung zum Abschließen der Retorte während des Ladens getroffen.

Die Gasproduktion wird durch Lademaschinen wohl in den meisten Fällen gesteigert werden, weil die Retorten voller geladen werden können; dies bezieht sich vornehmlich auf Schleuderladevorrichtungen, bei denen kein Platz zum Herausziehen der Mulde in der Retorte zu bleiben braucht.

Das Auftreten von Steigrohrverstopfungen läßt sich bei Hand- und Maschinenbeschickung nach Schimmings Vorschlag dadurch vermindern, daß man vorn in die Retorte nahe dem Steigrohr einige Schaufeln einer Kohle einbringt, die recht leichtflüssigen Teer liefert. Bei englischer Kohle empfiehlt Schimming z. B., etwas schottische Kohle vorzulegen, wodurch Verstopfungen völlig vermieden werden sollen.

Ziehen wir nun die Oefen mit geneigten Retorten zum Vergleich heran, so machen sich zwei wichtige Vorzüge vor allem geltend. Zunächst erfordern die Oefen weniger Grundfläche resp. produzieren auf derselben Grundfläche mehr Gas als Oefen mit wagrechten Retorten, ohne dafür mehr Unterfeuerung zu verbrauchen. Dann sind

sie entschieden leichter und schneller zu bedienen als wagrechte Retorten mit Lademaschinen und lassen sich einfacher entleeren. Freilich rutscht bei älteren Oefen der Koks nicht sogleich nach dem Oeffnen des Mundstücks heraus, sondern muß mit einer kurzen Stange erst etwas gelöst werden, das ist aber ein Vorzug, denn anderenfalls würde doch leicht der Feuermann durch den glühenden Koks verletzt werden können.

Die Rauchbelästigung beim Laden ist nur gering, da der Lader durch die Ladevorrichtung geschützt ist und der Rauch schräg nach oben austritt und daher dicht am Ofen hochsteigt. Die geringere Verunreinigung der Luft in Häusern mit schrägen Retorten fällt jedem sogleich beim Betreten eines solchen Retortenhauses auf.

Daß die Zahl der Bedienungsmannschaften erheblich geringer als bei wagrechten Retorten ist, bedarf kaum der Erwähnung. Freilich sind die Retorten bei etwaigem Bruch der Ladevorrichtung nur umständlich von Hand zu laden, doch besitzen die Ladevorrichtungen keine empfindlichen Teile, sondern bestehen hauptsächlich aus Blech, daher sind sie auch billig und ohne große Kosten in doppelter Ausführung zu beschaffen.

Steigrohrverstopfungen lassen sich nicht durch Vorlegen anderer Kohle verhindern, es wird aber von vielen Seiten angegeben, daß der Teer aus schrägen Retorten leichter sei und aus diesem Grunde Verstopfungen selten vorkämen.

Das Ausgraphitieren resp. Ausbrennen ist bei schrägen Retorten ihrer Lage wegen leichter und einfacher als bei wagrechten, doch müssen schräge Retorten häufiger ausgebrannt werden, weil infolge des langen Wegs der Gase an der glühenden Retortenwandung entlang mehr Kohlenwasserstoffe zersetzt werden als in wagrechten. Das dürfte sich demnach die Wage halten.

Einen Nachteil der Oefen mit schrägen Retorten bilden die Anlagekosten, die sich um ca. ein Drittel höher als bei wagrechten stellen, doch darf man nicht vergessen, daß auch die Leistung entsprechend höher ist.

Da der schräg nach unten gerichtete Druck der Retorten von der Stirnwand aufgenommen wird, hat man anfangs für deren Haltbarkeit gefürchtet. Bis heute sind jedoch noch keine nachteiligen Folgen dieses Schubs bekannt geworden, daher auch Vorschläge zur Anwendung gekrümmter Stirnwände, wie z. B. Busse sie in D.R.P. Nr. 132582 macht, keinen Anklang gefunden haben.

Die meisten Klagen bei Cozeöfen betreffen die schwierige Regu-

lierbarkeit der Ofentemperatur und deren Ungleichmäßigkeit. Zwar haben Merz, Drory, Körting u. a. mehrfach durch Zahlen belegt, daß ihnen die gute Regulierung der Oefen völlig gelungen ist, doch ist größte Sorgfalt und Aufmerksamkeit bei schrägen Retorten weit mehr erforderlich als bei wagrechten und dies hat in mehreren Fällen den letzteren den Sieg verschafft.

Ueber die Kosten der Retortenhausarbeit bei verschiedenen Systemen sind im Laufe der Zeit viele Vergleiche angestellt worden, von denen jedoch der größte Teil nutzlos ist, da die Arbeitsbedingungen in den zum Vergleich herangezogenen Fällen nicht gleich waren. Daher möchte ich nur einen derselben anführen, den Drory über die Berliner Gaswerke der englischen Gasgesellschaft veröffentlicht hat und bei dem die Bedingungen tatsächlich gleich waren. Nach diesem stellten sich die Vergasungskosten

	Für 10 000 t Kohle	Pro 1 qm Fläche
Gaswerk Gitschiner Straße, Oefen mit geneigten Retorten	9 010	2,449
Gaswerk Mariendorf, Oefen mit geneigten Retorten, mit Kohletransportbändern und Koks-transportrinne	7 280	2,004
Gaswerk Schöneberg, Hasse-Didiergeneratoröfen mit Zieh- und Lademaschinen nach Arrol-Foulis .	13 080	2,730
Gaswerk Schöneberg, Hasse-Didiergeneratoröfen mit Handbetrieb	20 485	4,548
Gaswerk Holzmarktstraße, Gewöhnliche 7er Rostöfen mit Handbetrieb	25 025	5,550

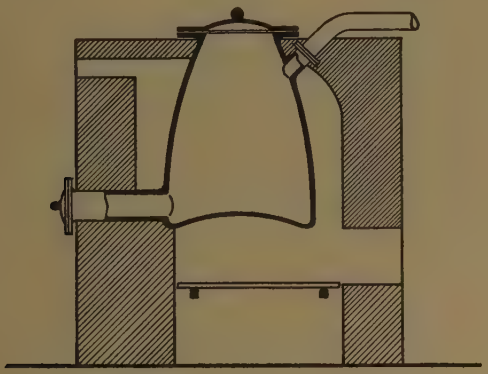
Daraus ersieht man zunächst, welch enorme Fortschritte die Gasfabrikation überhaupt gemacht hat und ferner, daß sich der Cozeofen mit allem Zubehör der modernen Gasindustrie im Betriebe am billigsten von allen zum Vergleich angeführten stellt.

Wenn auch heute noch manche bedeutenden Gasfachmänner die wagrechten Retorten mit Zieh- und Lademaschinen den schrägen vorziehen und man nicht ohne weiteres die letzteren als den ersteren überlegen ansehen kann, so bleibt doch das Wort wahr, mit dem Merz 1902 seinen Vortrag über Oefen mit schrägen Retorten auf der 42. Jahresversammlung des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern schloß: „Der Name Coze wird für alle Zeiten eine glänzende Stelle unter den Koryphäen der Gasindustrie einnehmen!“

3. Senkrechte Retorten.

Der Gedanke, Destillationsprozesse in senkrecht stehenden Gefäßen auszuführen, liegt sehr nahe, daher es nicht überraschen kann, auch die ersten Kohlendestillationsversuche zum Zwecke der Leucht-

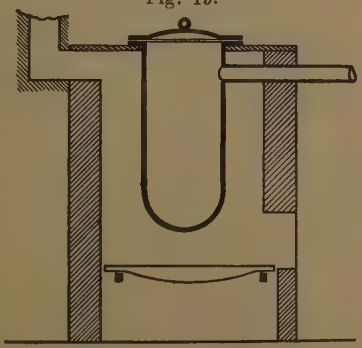
Fig. 18.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1906.)

gasgewinnung in solchen vorgenommen zu sehen. Diese von Murdoch um 1800 angewandten Vorläufer unserer heutigen Gasretorten entsprechen nun, wie die Fig. 18 und 19 lehren, keineswegs dem, was man jetzt unter einer Gasretorte versteht. Sie waren topfartig geformt, ihre Kohlenschicht im Verhältnis zum Gesamtkohleninhalt sehr dick und ihre Entleerung im glühenden Zustand gestaltete sich schwierig. Den Urtypus der heutigen Vertikalretorte kann man in ihnen daher nur schwerlich erblicken, obgleich das von vielen Seiten geschieht. Die senkrechte Retorte hat sich vielmehr aus den wagrechten und schrägen entwickelt, indem man sich bei ihrer Konstruktion die Erfahrungen zu nutze machte, welche man im Bau und Betriebe der beiden letzteren gewonnen hatte.

Fig. 19.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1906.)

Ebenso wie vor den erfolgreichen Arbeiten Cozes manche Ver-

suche zum Bau schräger Retorten angestellt wurden, sehen wir auch von Zeit zu Zeit senkrechte Retorten in der Leuchtgasindustrie auftauchen, ohne daß ihre praktische Durchbildung den Erfindern gelungen wäre. Die Ursache dafür liegt unter anderem in dem oft zu beobachtenden Streben, zuviel auf einmal erreichen zu wollen. Die Erfinder begnügten sich meistens nicht damit, durch Ausnützung der Schwerkraft die Retortenbedienung zu erleichtern, sondern strebten gleichzeitig einen ununterbrochenen Entgasungsbetrieb an. Hierdurch verquickten sie zwei Probleme miteinander, von denen jedes für sich zu seiner Lösung einen ganzen Mann erforderte. Daher schlugen auch die Versuche auf dem Neustädter Gaswerk zu Dresden in den Siebzigerjahren, worüber Hasse berichtet, völlig fehl, ebenso wie die, welche verschiedenen Patenten zu Grunde lagen, während man in der schottischen Schieferschwelerei, die ein nichtbackendes Material bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verarbeitet, stehende Retorten mit großem Vorteil einführte.

In der Leuchtgasindustrie war der senkrechten Retorte erst im zwanzigsten Jahrhundert ein praktischer Erfolg beschieden und zwar durch weise Beschränkung auf ihre Konstruktion an sich ohne kontinuierliche Beschickung und Entleerung. Wie so manche gastechnische Errungenschaft von weittragender Bedeutung haben wir auch die vorliegende dem Geschick und der zähen Beharrlichkeit Buebs und der Deutschen Kontinental-Gasgesellschaft zu Dessau zu verdanken, welche jahrelang mühsame und kostspielige Versuche nicht scheuten, um das gesteckte Ziel zu erreichen. Der Lohn dafür ist auch nicht ausgeblieben, denn abgesehen von der Einführung der Ringöfen in die keramische Industrie hat wohl nie eine Neuerung so schnell Eingang in die Praxis gefunden wie die Vertikalretorte. Bueb selbst bezeichnet den 31. Mai 1905 als den praktischen Geburtstag derselben und am Anfang des Jahres 1907 waren schon 122 Vertikalöfen im Betrieb, Bau resp. in Bestellung gegeben, was bei der Größe des Objekts doch etwas besagen will. Es ist nicht übertrieben, wenn man den Dessauer Vertikalofen als einen Markstein in der Geschichte der Leuchtgasindustrie bezeichnet, und das rechtfertigt auch die eingehende Besprechung, welche ihm gewidmet werden soll.

Zu den ersten in Dessau angestellten Versuchen diente ein durch D.R.P. Nr. 140928 geschützter Ofen, dessen stehende Retorten an einer ganzen Längsseite mit Gasabführungsöffnungen versehen waren. Diese mündeten in einen der Einwirkung der hohen Temperatur entzogenen Sammelkanal, da man mit Recht eine Zersetzung der licht-

gebenden Kohlenwasserstoffe bei Beheizung des Sammelkanals fürchtete. Die gleiche Zersetzung glaubte man auch beim Durchdringen des Gases durch die Beschickung in der Retorte erwarten zu müssen, was sich jedoch bei einem dahinzielenden Versuch als irrig erwies. Sobald die Retorten völlig gefüllt und bei hoher Temperatur abgetrieben wurden, konnten die Destillationsgase ohne Zersetzung am oberen Retortenkopf abgezogen werden. Die Ursache hierfür liegt in der sofort nach dem Eintragen der Kohle sich bildenden Kokshülle, die das Gas vor der Berührung mit der glühenden Retortenwand schützt und es zwingt, sich seinen Weg durch die Mitte der Ladung zu suchen. Nach dieser Erfahrung konnte man unbesorgt von der auf nur drei Seiten stattfindenden Beheizung der Retorte absehen und sie wie bei anderen Retortenöfen ausführen.

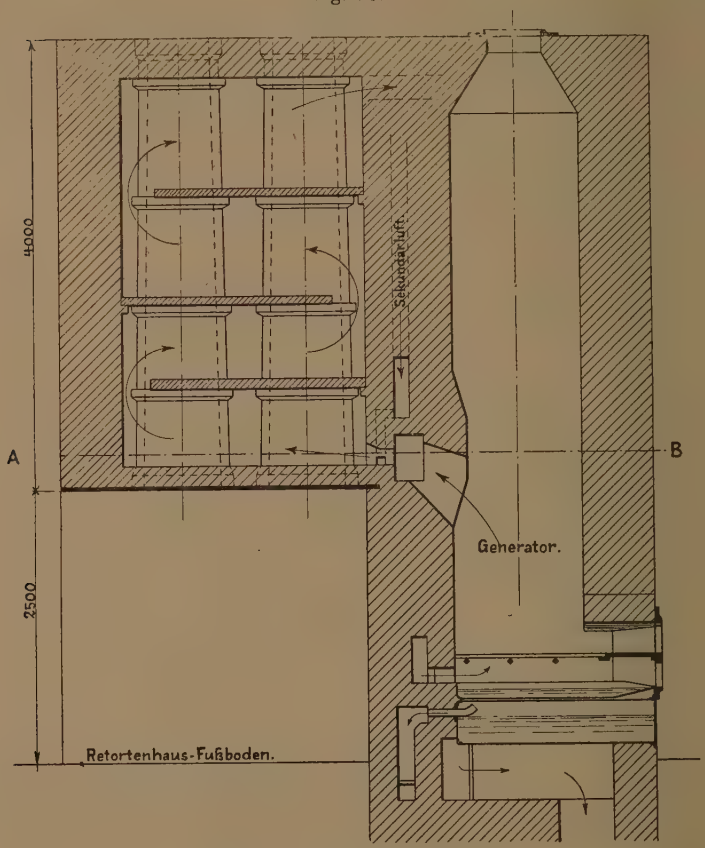
Aus den Versuchen entwickelte sich dann das heute von der Dessauer Vertikalofen-Gesellschaft in Berlin ausgebeutete Verfahren zur Gasbereitung unter Verwendung von stehenden Retorten, geschützt unter D.R.P. Nr. 167367. Sein Zweck ist die Erzielung von naphtalinarmem Leuchtgas unter Gewinnung von hochwertigem Koks und des Teers in Form eines kohlenstoffarmen, leichtflüssigen, braunen Oels, und wird erreicht durch Entgasung der Kohle in stehenden, zweckmäßig nach oben verjüngten Retorten, die über die sonst bei der Gasbereitung übliche Temperatur, nämlich auf 1300 bis 1500° C. erhitzt und unter Vermeidung eines die Teerabscheidung nach unten ermöglichenden freien Raums vollständig mit Kohle gefüllt sind.

Wenden wir uns nun dem modernen Dessauer Vertikalofen zu, dessen Konstruktion aus dem Vertikal- und Horizontalschnitt Fig. 20 und 21 ersichtlich ist, so fällt zuerst die Einfachheit der Bauart ins Auge. In dem Erhitzungsraum stehen zehn Retorten von je 4 m Höhe und zwischen ihnen befinden sich Schamottezungen zur Leitung der Feuergase. Aus dem vor dem Ofen stehenden Generator strömen die Heizgase unten in den Ofen ein, verbrennen hier und erzeugen somit die höchste Temperatur gerade an der weitesten Stelle der Retorten, wo die meiste Wärme gebraucht wird. Dann steigen sie, die Retorten im Zickzack bestreichend, bis zur Spitze des Ofens, fallen hier in die zu beiden Seiten des Generators liegenden Luftvorwärmer, durchziehen diese von oben nach unten unter Abgabe ihrer Wärme an die Verbrennungsluft und treten durch den Fuchs in den Kamin ein.

Die in Kohlebrechern zerkleinerte Kohle wird von oben aus

Hängebahnwagen, die über dem Ofen verschiebbar sind, in abgemessenen Mengen von 500 bis 550 kg in die Retorten eingelassen und braucht zur Garung je nach ihrer Art 8 bis 10 Stunden. Die Entleerung des Koks geschieht durch Oeffnen des Bodenverschlusses,

Fig. 20.



Dessauer Vertikalofen-Gesellschaft

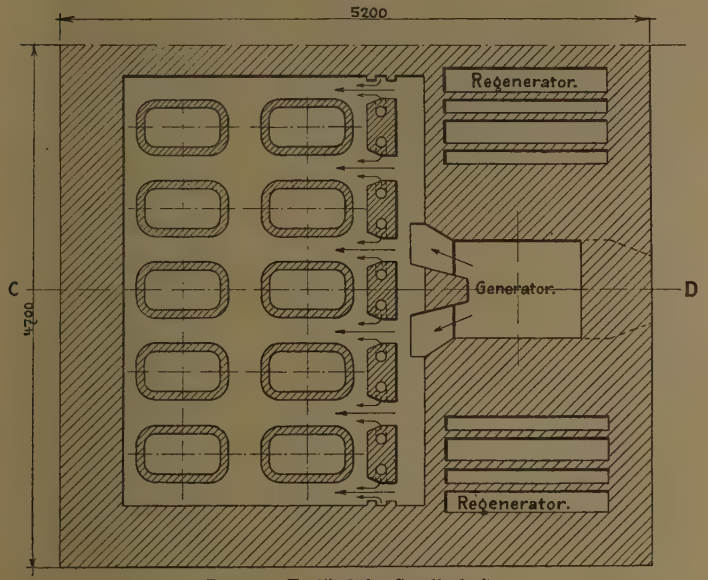
was für alle Retorten von einer an der Außenseite des Ofens befindlichen Zentralstelle aus durch einen Arbeiter bewirkt wird.

Das Rohgas verläßt die Retorten durch seitlich an die oberen Mundstücke angesetzte Rohre und gelangt zur Teervorlage, die sich auf der vom Generator abgewandten Seite des Ofens befindet.

Unsere Abbildungen Fig. 22 und 23 geben ein anschauliches Bild von dem Lade- und Entladeflur eines Vertikalofenhauses.

Der Bedarf an Grundfläche ist natürlich bei stehenden Retorten sehr gering und beträgt für ein Ofenhaus mit zehn derselben 49,5 qm. Da nun in zehn Retorten 13 t Kohlen in 24 Stunden vergast werden, entfallen auf 1 qm Grundfläche rund 0,26 t, denen nach Drorys schon zitierten Ermittlungen bei geneigten Retorten 0,157 t und bei wagerechten mit Maschinenbetrieb 0,13 t gegenüberstehen.

Fig. 21.

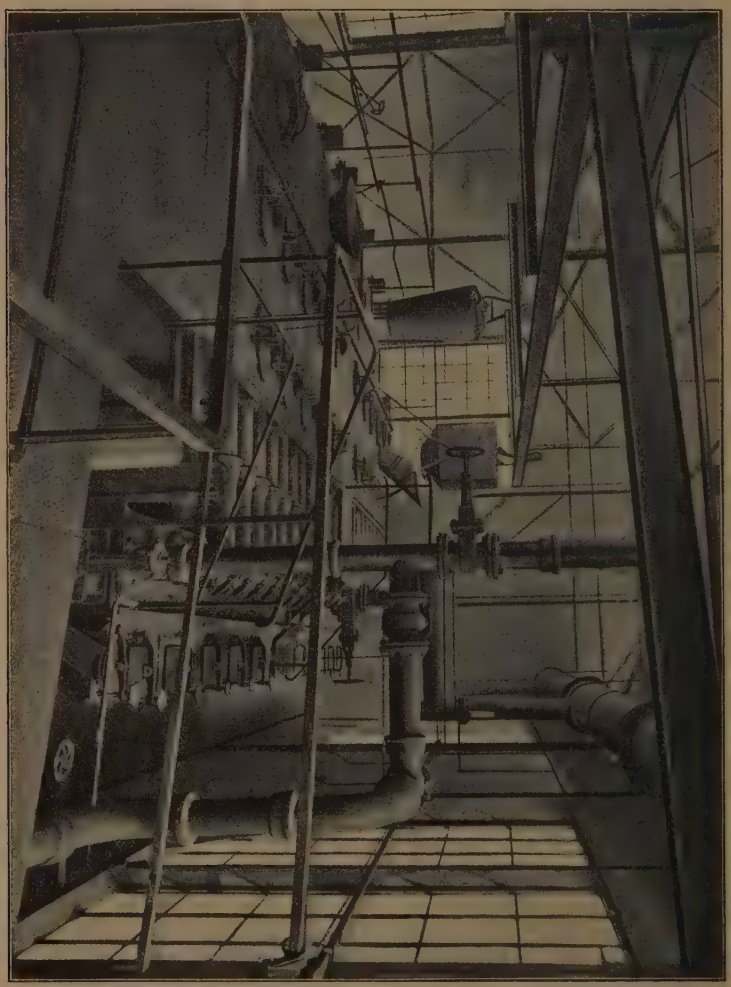


Dessauer Vertikalofen-Gesellschaft.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Ofenbedienung. Während bei Cozeöfen maximal 7,32 t, und bei wagerechten Retorten mit Maschinenbetrieb 3,44 t pro Mann und 24 Stunden vergast werden, vermag mit senkrechten Retorten ein Mann in 24 Stunden 13 t Kohle zu vergasen. Ein Beweis dafür, daß die Gaswerke durch die Vertikalretorte von ihren Arbeitern viel unabhängiger gemacht werden, als durch irgend ein anderes Ofensystem.

Schwierigkeiten im Betrieb des Dessauer Ofens z. B. hinsichtlich der gleichmäßigen Befeuerung u. dergl. haben sich bis jetzt noch nicht herausgestellt, doch ist die Zeit zu kurz, um heute schon ein

Urteil darüber zu gestatten. Die Bedenken indes, welche anfangs bezüglich der Standfestigkeit der Retorten gehegt wurden, können wohl als gegenstandslos gelten, da sich während eines zweijährigen Betriebes keine Verwerfungen, Brüche etc. gezeigt haben.



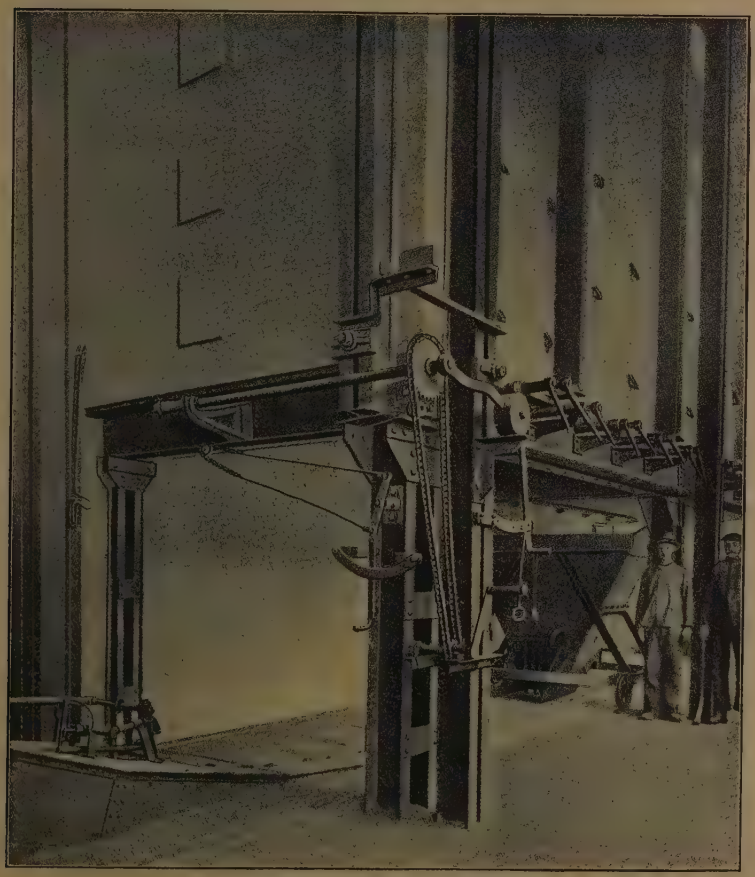
Dessauer Vertikalofen-Gesellschaft.

Fig. 22.

Das Wichtigste an einem neuen Ofensystem sind natürlich die Vergasungsprodukte, welche sich damit erzielen lassen, und in dieser Beziehung haben sich beim Vertikalofen durchaus nicht vorauszu-

sehende Verhältnisse ergeben. Nach den im Betriebe von Koksöfen gewonnenen zahlreichen Erfahrungen war freilich eine erhebliche Verbesserung der Koksqualität infolge des Drucks der hohen Kohlensäule von vornherein zu erwarten, was auch vollauf bestätigt wurde; für

Fig. 23.



Dessauer Vertikalofen-Gesellschaft.

das Gas und den Teer mußte man jedoch eine Verschlechterung befürchten, verursacht durch pyrogene Zersetzungen auf dem langen Wege durch das erhitzte Kohlenmaterial. Es hat sich aber gerade das Gegenteil herausgestellt.

Wie schon Hilgenstock bei Koksöfen zeigte, dauert es sehr lange, bis der Kohlekern die Temperatur der Hülle angenommen hat, und von Bueb angestellte Versuche ergaben bei Vertikalöfen dasselbe. Er fand für den innersten Kern der Beschickung folgende Temperaturen:

gemessen	1/4	Stunde	nach	dem	Eintragen	90 ° C.
„	1/2	„	„	„	„	105 ° C.
„	1	„	„	„	„	145 ° C.
„	2	„	„	„	„	200 ° C.
„	3	„	„	„	„	280 ° C.
„	4	„	„	„	„	370 ° C.
„	5	„	„	„	„	440 ° C.
„	6	„	„	„	„	470 ° C.
„	7	„	„	„	„	500 ° C.
„	8	„	„	„	„	580 ° C.
„	9	„	„	„	„	620 ° C.

Das Innere der Ladung stellt also einen Abzugskanal für die Gase dar, der erst kurz vor Entleerung der Retorte heiß genug wird, um Zersetzungen der schweren Kohlenwasserstoffe zu ermöglichen, dann treten jedoch keine derartigen Verbindungen in der Retorte mehr auf. Als Folge davon erhält man ein leucht- und heizkräftiges Gas, das dem aus wagerechten und schrägen Retorten zum mindesten gleichwertig ist.

Die niedrige Temperatur, welcher das Gas ausgesetzt ist, trägt auch erheblich zur Erhaltung des Ammoniaks bei, das in den Gasretorten für gewöhnlich eine weitgehende Zersetzung erleidet. Im allgemeinen ist die Ammoniakausbeute um ca. 50 % größer als bei anderen Retortenöfen. Dafür fällt jedoch die Cyanerzeugung sehr wesentlich, nämlich um ca. 40 %, und das kann nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß der Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenstoff bei Temperaturen von mindestens 1000 ° C. (Bergmann u. a.) entsteht.

Das eigentümlichste Verhalten zeigt der im Vertikalofen gewonnene Teer. Er ist sehr arm an freiem Kohlenstoff, Pech und Naphthalin, von verhältnismäßig niedrigem spezifischem Gewicht und reich an destillierbaren Oelen. Wie ich mich im Gaswerk Mariendorf der Imperial Continental Gas-Association überzeugen konnte, stellt er ein dunkelbraunes, ziemlich leichtflüssiges Oel dar und enthält nur Spuren von Verdickungen. Eine Probedestillation des Teers von englischer Kohle ergab nach Bueb:

	Vertikal-retorten %	Horizontal-retorten %
Ammoniakwasser . . .	2,17	3,50
Leichtöl	5,85	3,10
Mittelöl	12,32	7,68
Schweröl	11,95	10,15
Anthrazenöl	15,96	11,54
Pech	49,75	62,00
Verlust	2,00	2,03
	100,00	100,00

Ueber die Vergasung verschiedener Kohlensorten im Dessauer Ofen und das quantitative Auftreten der Destillationsprodukte in den verschiedenen Gasungsperioden hat Bueb eine umfangreiche und sorgfältige Untersuchung angestellt; es kann auf deren Resultate zwar hier nicht näher eingegangen werden, doch möchte ich Interessenten auf Buebs Vortrag vor der Hauptversammlung des Deutschen Vereins von Gasfachmännern 1906 (Journ. f. Gasbeleuchtung 1906, S. 553 ff.) verweisen.

Körting hat im Mariendorfer Gaswerk seit November 1905 Dauerversuche an einem Dessauer Ofen mit zwölf Retorten von je 5 m Länge angestellt, die ebenfalls sehr gut ausgefallen sind. Es wurden dort mit westfälischer Kohle beispielsweise erzielt:

Gaserzeugung pro Retorte und Tag . . .	449 cbm
„ „ Ofen „ „ . . .	5392 „
„ „ 1000 kg Kohlen . . .	343,7 „
Oberer Heizwert des Gases	5171 W.E.
Teerausbeute pro 1000 kg Kohlen . . .	45,8 kg
Ammoniakausbeute pro 1000 kg Kohlen .	3,26 „

Mit derselben Kohle wurden im Cozeofen nur 2,25 kg Ammoniak erhalten. Man bläst jedoch bei dem Vertikalofen in der zweiten Hälfte der Vergasungsperiode etwas Wasserdampf unten in die Retorten ein, um Graphitbildungen zu vermeiden, und dies wird wohl etwas zu der Erhöhung der Ammoniakausbeute beitragen.

Die Vorzüge des Dessauer Ofens faßt Körting folgendermaßen zusammen:

1. Hohe Gasausbeute bei minimaler Retortenhaus-Grundfläche.
2. Hohe Gasausbeute pro Tonne Kohle ohne Qualitätsverminderung.
3. Hohe Gasausbeute pro Retorte und Tag.
4. Das Gas ist sehr naphthalinarm, fast naphthalinfrei.

5. Das Gas enthält 50 % mehr Ammoniak.

6. Der Teer ist ganz dünn und reich an wertvollen Oelen.

7. Es gibt keine Steigrohr- und Vorlagenverstopfungen mehr.

8. Es gibt kein Graphitausbrennen aus den Retorten mehr.

9. Die Retortenhausarbeit ist selbst im Vergleiche zu den Cozeöfen ganz wesentlich vermindert und beschränkt sich auf einige Handgriffe. Die Retorten brauchen nur alle 10—12 Stunden beschickt zu werden.

10. Der Koks ist hervorragend großstückig und hart, selbst aus Kohle, die sonst minderwertige Ware liefert (Saarkohle).

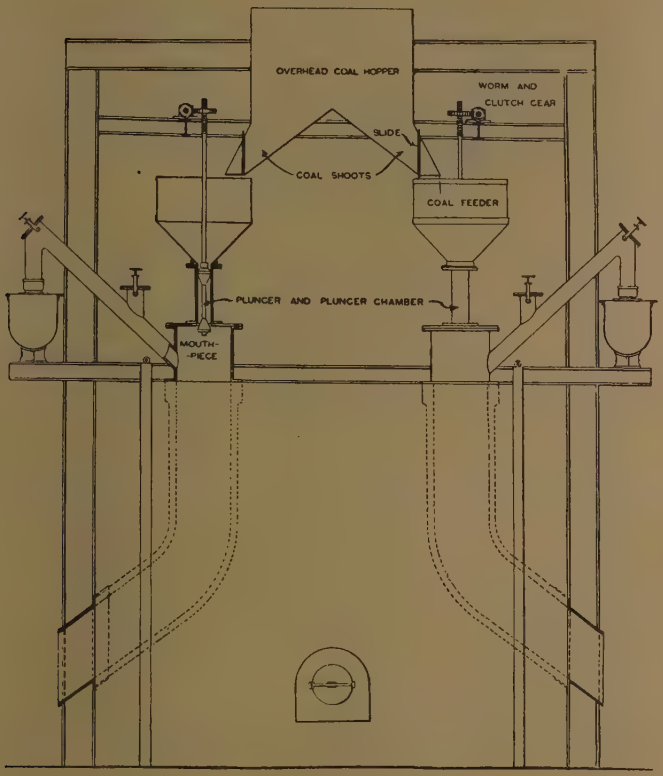
Seit dem Bekanntwerden des Dessauer Vertikalofens sind viele Oefen mit senkrechten Retorten konstruiert worden, die teils nach Art des erstgenannten, zum größten Teil jedoch kontinuierlich arbeiten sollen. Hasse will nach D.R.P. Nr. 163533 eine nach oben verjüngte Retorte anwenden, welche ein inneres, nach unten verjüngtes Gasabzugsrohr mit schräg nach unten gerichteten Gaseintrittsöffnungen besitzt. Viel Erfolg ist davon kaum zu erhoffen, denn das innere Rohr ist nach früher Gesagtem völlig überflüssig und erschwert nur das Füllen und Entleeren der Retorte.

Noch komplizierter geht Hempel nach D.R.P. Nr. 177869 vor. Er wendet eine zylindrische oder nach oben schwach verjüngte Retorte von kreisförmigem oder elliptischem Querschnitt an. Ein Teil der Kohle wird zu zylinderförmigen Briketts gepreßt, die eventuell noch mit seitlichen Oeffnungen versehen werden, und nun in der Retorte ein zylindrisches Rohr aus diesen Briketts erbaut. Den Zwischenraum zwischen dieser Säule und der Retortenwandung füllt man schließlich mit Kohle aus. Ein Kommentar hierzu ist wohl überflüssig. Ferner sind noch Oefen mit unterbrochener Beschickung von Rummens, Lachomette und Bäker konstruiert worden, die sich jedoch von dem Dessauer Ofen nicht sehr unterscheiden.

Größer ist die Zahl der kontinuierlich betriebenen Oefen und unter ihnen steht derjenige von Settle und Padfield, D.R.P. Nr. 152142 der Zeit nach obenan, da er dem Dessauer Ofen die Priorität streitig macht. Streng genommen gehört er nicht ganz zu den Vertikalöfen, da seine Retorten, wie Fig. 24 zeigt, unten um ca. 30° seitwärts gebogen sind und somit eine Vereinigung der senkrechten mit der schrägen Retorte darstellen. Auf dem oberen Mundstück ist ein Fülltrichter angebracht, der durch einen Zylinder mit dem Retorteninnern verbunden ist. In diesem Zylinder bewegt sich eine Stange mit zwei konischen Kolben derart auf und ab, daß bei

dauernd gasdichtem Abschluß der Retorte gegen den Fülltrichter im höchsten Stand Kohle in den Raum zwischen den beiden Kolben fällt, die beim Niedergang der Kolben in die Retorte entleert wird. Die jedesmalige Ladung beträgt 2,7 kg und erfolgt ca. einmal in der Minute. Der Koks wird alle 2 Stunden in Mengen von ca. 30 kg

Fig. 24.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung.)

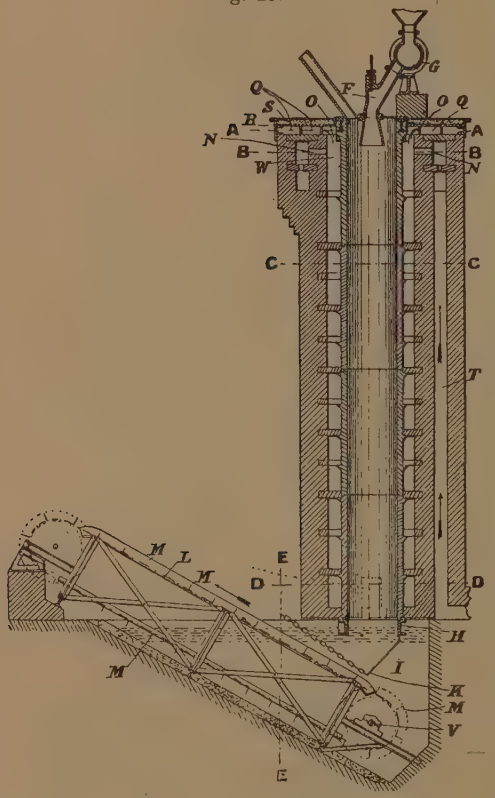
abgezogen. Neben dieser kontinuierlichen Beschickung ist für das Verfahren von Settle und Padfield der leere Raum bezeichnend, der sich in der Retorte über der Kohlenschicht befindet.

Nach der grundlegenden Idee wirkt bei der üblichen intermittierenden Beschickung die große Menge kalter Kohlen stark abkühlend auf die Retorte, während bei kontinuierlicher Beschickung

ein dauernd gleicher Wärmegrad in der Retorte erhalten bleibt, der die Gaserzeugung regelmäßig gestaltet und die Retorten schont. In dem kohlenfreien Raum über der Beschickung sollen die Teerdämpfe durch strahlende Wärme in wertvolles Gas verwandelt werden, wodurch die Gasausbeute und die Leuchtkraft des Gases steigen.

Die ersten Mitteilungen, welche Humphreys über die Versuchsanlage von Settle und Padfield in Exeter machte, lauteten sehr ermutigend und führten zur Bildung der Self Charging Retort Co. Lim., deren Vertretung für Deutschland die Adolfshütte in Crosta übernahm. Als man aber längere Zeit mit dem Ofen arbeitete, stellten sich sehr viele Mängel heraus. Brockway, der auf seinem Gaswerk zu Cleethorpes eine Probeanlage errichtete, fand es unmöglich, bei kontinuierlicher Beschickung die Kohle völlig zu entgasen. Die Ladekolben setzten sich häufig fest, ebenso die Kohle an ihnen, es entstand viel Ruß, das Ziehen des Koks machte Schwierigkeiten, kurz, die ganze Sache erwies sich als ein Fehlschlag, und das Gleiche bestätigten auch Versuche in Rotterdam und auf dem Berliner Gaswerk in Tegel, über die Brockway auch berichtet. Die Adolfshütte hat daraufhin den Settle-Padfield-Ofen aufgegeben und dieser dürfte in der beschriebenen Form wohl der Vergangenheit angehören.

Fig. 25.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1906.)

Mehr Aussicht auf Erfolg scheint der Ofen von Woodall und Duckham, Fig. 25, zu haben, den Körting in Bournemouth studierte. Er hat vier Retorten von je 6 m Länge, die sich nach unten stark erweitern. Zur Beschickung dient ein Fülltrichter mit kleiner Bodenöffnung, unter der ein zylindrisches Gehäuse liegt, das durch schräge Fallrohre mit zwei Retorten verbunden ist. In dem Gehäuse dreht sich eine Trommel mit sektorartigem Ausschnitt, die aus dem Trichter Kohle entnimmt und in die Fallrohre abgibt, sofern diese nicht noch gefüllt sind. Dadurch vermeidet man, in die Retorten Kohle einzupressen und hält sie dennoch stets völlig mit Kohle gefüllt. Die unteren Enden der vier Retorten münden in ein gemeinsames, schlitzförmiges Mundstück, das in Wasser eintaucht und durch ein Transportband abgeschlossen ist.

Die Kohle durchsinkt also allmählich die ganze Retorte und wird dabei entgast, der Koks löscht sich dann in Wasser ab und wird durch das Transportband fortgeschafft. Der entstehende Wasserdampf tritt in die Retorten ein und geht durch den glühenden Koks in Wassergas über, das sich dem Leuchtgas beimischt. Neben dem kontinuierlichen Betriebe ermöglicht der Ofen also auch die Ausnutzung der Eigenwärme des glühenden Koks, und damit ist eine Aufgabe gelöst, an der schon viele vergeblich gearbeitet haben.

Ein anderer großer Vorteil besteht in der Abgeschlossenheit der Retorten, die erlaubt, ohne jeden Rauch, Dampf und Staub im Retortenhaus zu arbeiten. Natürlich ist auch die Bedienung sehr gering, da alles durch Maschinenantrieb vor sich geht.

Das Gas läßt jedoch einiges zu wünschen übrig und zeigt vor allem keine Erhöhung des Ammoniakgehaltes trotz der Wassergaserzeugung in der Retorte. Der Grund hierfür liegt in der Bewegung der Kohle durch die sich stark erweiternde Retorte, denn indem die Kohle von engeren Querschnitten in weitere gleitet, bilden sich zwischen ihr und der Retortenwand Zwischenräume, welche das Gas durchstreicht. Infolgedessen können, wie in den wagerechten und schrägen Retorten, Ammoniak und schwere Kohlenwasserstoffe in Berührung mit den heißen Retortenwandungen zerfallen.

Abgesehen davon ist aber die Konstruktion des Ofens und seine praktische Durchbildung als eine Leistung ersten Ranges anzusehen. Ist es Woodall und Duckham doch gelungen, die schwierige Aufgabe der kontinuierlichen Kohleentgasung, an der man schon seit nahezu 75 Jahren erfolglos arbeitete, zu lösen und die Brauchbarkeit ihres Verfahrens im praktischen Betriebe zu erweisen. Dagegen tritt

die Ausnutzung der Eigenwärme des Koks und die Befreiung des Retortenhauses von Rauch und Dampf zurück, obwohl auch ihre Bedeutung nicht zu unterschätzen ist. Wie sich das Verfahren in wirtschaftlicher Beziehung stellt, ist eine andere Frage, die nur durch die Zeit beantwortet werden kann.

Die sonstigen, heute existierenden Konstruktionen von Vertikalöfen, wie die von Verdier und Teulon, Herring, Young und Glover u. a. stehen bislang lediglich auf dem Papier trotz der großen Reklame, die z. B. für den Ofen von Young und Glover schon im voraus gemacht worden ist.

4. Kammeröfen.

Bei der Darstellung von sogenanntem Zechenkoks zu metallurgischen Zwecken werden große Mengen von Steinkohlengas erzeugt, die teils Verwendung zum Heizen der Koksöfen finden, teils zum Betriebe von Dampfkesseln oder Gasmotoren benutzt werden. Da auf den Zechen jedoch hinreichende Mengen minderwertigen, schwer verkäuflichen Heizmaterials, wie Kohlenschlamm u. dergl. zur Verfügung stehen, hat man verschiedentlich angestrebt, den Gasüberschuß rationeller und zwar als Leuchtgas zu verwerten.

Dieses Streben ist entschieden sehr beachtenswert, da man im Koksofen eine billige Kleinkohle verwenden kann und sich infolge des großen Fassungsraums der Destillationskammern, der 7000 kg und mehr beträgt, die Arbeitskosten sehr niedrig stellen. Außerdem erhält man einen viel wertvolleren Koks und mehr Ammoniak als in der Gasretorte und endlich braucht man zur Heizung des Koksofens infolge der geringeren Verluste nur halb so viel Wärme pro Tonne Kohle aufzuwenden wie zur Heizung des Retortenofens. Durch eine glückliche Lösung der Aufgabe würde man also im stande sein, unbeschadet eines erheblichen Gewinns das Leuchtgas weit billiger zu liefern als die Gaswerke.

Es ist jedoch keineswegs leicht, im Koksofen ein brauchbares Leuchtgas zu erzeugen, denn die großen Ofenkammern sind aus einzelnen Steinen erbaut und lassen durch die Fugen Rauchgase in das Kammerinnere eintreten, wodurch die Qualität des Gases bedeutend verringert wird. Dies macht sich besonders bei älteren Oefen, deren Wände gerissen sind, geltend und tritt vor allem zum Schluß der Vergasungszeit auf. Man findet daher im Koksofengas gewöhnlich 10 bis 15 % Stickstoff und kann sehr zufrieden sein, wenn es einen Heizwert

von 3600 bis 4000 Wärmeeinheiten aufweist. Von einem guten Leuchtgas wird aber ein Heizwert von mindestens 5000 Wärmeeinheiten verlangt.

Man kann nun das Koksofengas durch Einverleibung von Benzoldampf oder durch Zusatz von Oelgas auf den verlangten Heiz- und Leuchtwert bringen, und mit einem solchen benzolkarburierten Gas hat z. B. Zeche Erin Kastrop i. W. lange Zeit beleuchtet. Dadurch wird aber der Vorteil des Koksofengases fast illusorisch, denn die Karburation mit Benzol ist nicht billig, und dies wird auch wohl einer der Gründe dafür gewesen sein, daß man in Kastrop die Versorgung mit Koksofengas aufgegeben hat.

Es gibt jedoch noch einen anderen Weg, Leuchtgas aus Koksöfen zu gewinnen, die Fraktionierung des Koksofengases. Unterwirft man Kohle der trockenen Destillation, so entweicht zuerst ein ziemlich stickstoffarmes Gas, das viel Methan und schwere Kohlenwasserstoffe, aber wenig Wasserstoff enthält. Mit dem Fortschreiten der Vergasung fällt der Gehalt an Kohlenwasserstoffen dauernd, während der Wasserstoffgehalt steigt, und gegen Ende des Prozesses erhält man ein Gas mit ca. 70 bis 75 % Wasserstoff, in dem keine schweren Kohlenwasserstoffe und nur wenige Prozente Methan mehr enthalten sind. Wie sich die Verhältnisse in der Praxis stellen, zeigen folgende (s. Seite 276), von Schniewindt angegebene Zahlen, die bei Untersuchungen an einem Koksofen der United Coke and Gas Co. zu Glassport U. S. A. mit Dominionkohle ermittelt wurden.

Zur besseren Uebersicht sind die Zahlen für stickstoff- und sauerstoffhaltiges Gas in dem Diagramm Fig. 26 graphisch dargestellt. Man sieht daraus, wie sich die Zusammensetzung des Gases mit der Dauer der Vergasungsperiode zunächst allmählich ändert, um gegen die 21. und 22. Stunde, wenn die Hitze bis zur Mitte der Ladung vorgedrungen ist, größere Verschiedenheiten aufzuweisen, die sich bis zur 29. Stunde verstärken, um dann wieder schwächer zu werden.

Da nun, wie schon gesagt, die Koksöfen bei weitem nicht die ganze Menge des selbst produzierten Gases zur Heizung verbrauchen können, steht nichts im Wege, den Gasüberschuß während der ersten Destillationsperiode in einer besonderen Vorlage aufzufangen. Man erhält dabei ein leucht- und heizkräftiges Gas, das mit jedem Leuchtgas in Wettbewerb treten kann. Schniewindt hat überdies in D.R.P. Nr. 127550 vorgeschlagen, dem zur Ofenheizung dienenden Gase der zweiten Periode durch Waschen mit Teeröl sein Benzol zu

Stunden nach Füllung	Zusammensetzung des Produktionsgases							Zusammensetzung des N_2- und O_2-freien Gases					Spez. Gewicht	Heizwert W.E.	Leuchtkraft engl. Kerzen
	C_mH_n	CH_4	H_2	CO	CO_2	O_2	N_2	C_mH_n	CH_4	H_2	CO	CO_2			
1	5,8	40,3	34,3	6,8	3,9	0,2	8,7	6,8	44.0	37,6	7,7	3,9	0,552	6323	18,4
2	5,8	41,2	33,6	6,7	3,8	0,3	8,6	6,7	44,6	37,2	7,5	4,0	0,547	6323	18,4
3	5,8	41,8	34,0	6,5	3,7	0,3	7,9	6,5	44,9	37,3	7,3	4,0	0,539	6577	18,4
4	5,7	41,5	34,1	6,3	4,2	0,4	7,8	6,5	45,4	37,1	6,7	4,3	0,555	6151	16,2
5	5,7	41,5	34,8	5,8	3,9	0,3	8,0	6,4	45,3	37,7	6,4	4,2	0,539	6339	15,4
6	5,4	40,7	36,1	5,7	3,7	0,4	8,0	6,2	44,4	39,2	6,3	3,9	0,527	6286	14,4
7	5,4	39,6	37,6	5,8	3,5	0,4	7,7	5,9	43,4	40,8	6,2	3,7	0,515	6098	13,8
8	5,2	38,8	39,0	5,7	3,4	0,3	7,6	5,7	42,4	42,2	6,1	3,6	0,502	6010	14,5
9	5,0	37,8	40,2	5,9	3,3	0,3	7,5	5,4	41,5	43,5	6,3	3,4	0,492	5915	13,7
10	4,9	37,4	41,2	5,9	3,2	0,3	7,1	5,3	40,6	44,3	6,4	3,4	0,486	5861	13,3
11	4,9	37,0	41,5	6,2	3,2	0,3	6,9	5,3	40,1	44,7	6,5	3,4	0,484	5871	13,2
12	4,8	36,5	42,0	6,3	3,3	0,3	6,8	5,2	39,4	45,3	6,6	3,5	0,482	5861	13.2
13	4.7	36,2	41,9	6,1	3,4	0,4	7,3	5,0	39,3	45,4	6,7	3,6	0.485	5924	13,0
14	4,5	35,7	41,9	6,2	3,5	0,3	7,9	4,7	39,2	45,7	6,7	3,7	0,485	5852	12,3
15	4,4	35,3	42,1	6,2	3,3	0,4	8,3	4,5	38,8	46,2	6,8	3,7	0,483	5614	12.1
16	4,1	34,9	42,4	6,3	3,3	0,4	8,6	4,3	38,6	46,6	7,0	3,5	0,478	5491	11,9
17	3,8	34,7	42,9	6,5	3,0	0,4	8,7	4,2	38,3	46,9	7,2	3,4	0,478	5650	11,9
18	3,7	34,7	42,9	6,6	3,2	0,4	8,5	3.9	38,3	47,0	7,3	3,5	0,477	5526	11,8
19	3,5	35,2	42,6	6.5	3,2	0,4	8,6	3,8	38,8	46,7	7,3	3,4	0,478	5482	11,1
20	3,4	35,1	42.7	6,5	3,0	0,4	8,9	3,6	39,3	46.6	7,3	3,2	0,473	5491	10,6
21	3,2	35,4	44,0	6,5	2,7	0,4	7,8	3,5	38,6	47,7	7,2	3,0	0,458	5491	11,0
22	3,1	34,8	45,4	6,3	2,5	0,4	7,5	3,2	37,9	49,2	6,9	2,8	0,447	5500	10,8
23	2,8	34,1	46,8	6,1	2,4	0,4	7,4	2.9	36,9	50,6	6,8	2,6	0,434	5350	10,3
24	2,5	32,3	48,7	5.9	2,2	0,4	8,0	2,6	35,2	53,1	6,6	2,5	0,425	5130	10,3
25	2,0	30,3	50,5	5,7	2,0	0,3	9,2	2.1	33,4	55,5	6,3	2,3	0,415	4893	9,0
26	1,5	26,8	54,5	5,5	1,8	0,3	9,6	1,8	29,6	60,3	6,2	2,1	0,390	4699	7,8
27	1,3	22,7	59,9	5,4	1,5	0,3	8,9	1,4	25,3	65,6	6,0	1,7	0,361	4488	6,3
28	1,1	19,2	64,0	5.4	1,3	0,3	8,7	1,2	20,8	70,4	5,9	1,6	0,343	4127	4.5
29	0,7	16,9	66,2	5,4	1,1	0,3	9,4	0.7	18,5	73.6	5,9	1,3	0,341	4013	3.8
30	0,6	15,2	66,4	5,6	0,8	0,2	11,2	0,6	17,0	75,0	6,2	1,2	0,328	3872	3,7
31	0.5	13.3	66.3	5,8	0,7	0,1	13,3	0,6	15,0	76,8	6,6	1,0	0,330	3423	3,8
32	0,4	12,0	66,2	6.3	0,8	0,1	14,2	0.6	14,0	78,1	6,5	0,8	0,330	3186	3,6
33	0,4	10.8	66.2	6,6	1,0	0,2	14,8	0,5	12,9	79,5	6,5	0.6	0,335	3186	3.5
34	0,2	9,6	66,7	6.4	1,3	0,2	15,6	0,4	11,9	80,7	6,5	0,5	0,338	?	2,5

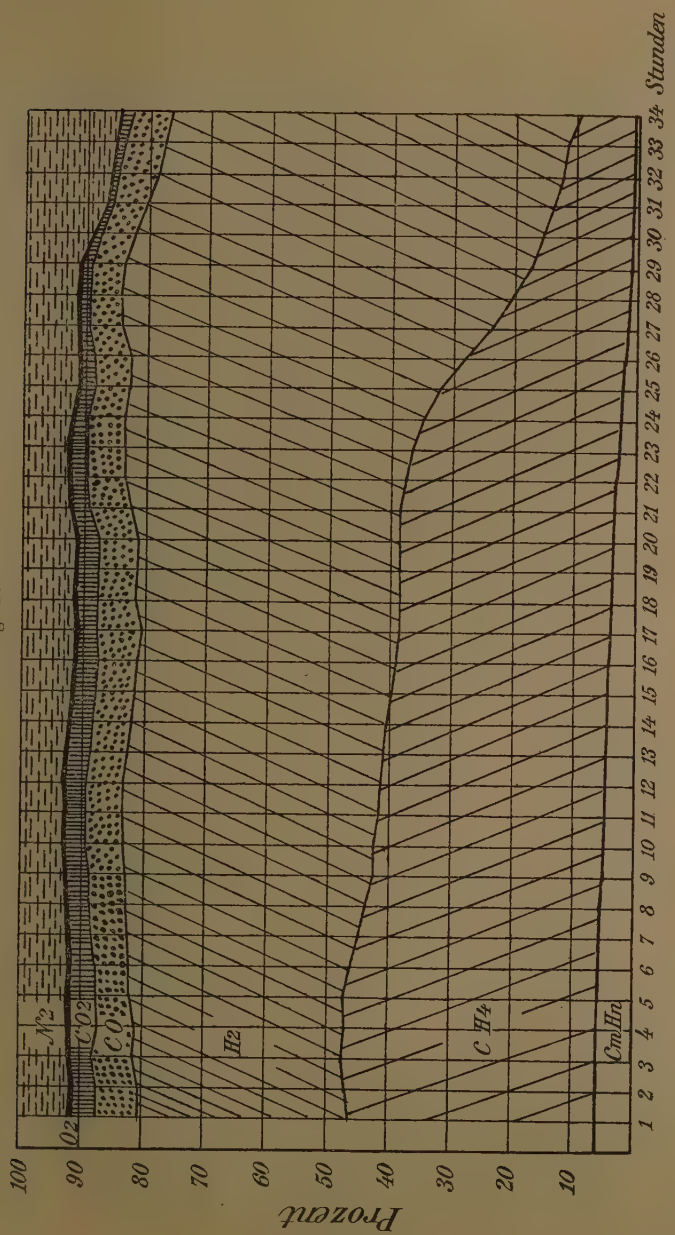

Stunden
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34
Prozent
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10
N2
O2
CO2
CO
H2
CH4
CmHn

Fig. 26.

entziehen und dieses dem Leuchtgas zuzusetzen, dessen Leucht- und Heizkraft sich hierdurch nach Wunsch regulieren läßt.

Koksöfen bilden jedoch gewissermaßen ein starres System, denn sie arbeiten nur dann gut, wenn sie ganz gleichmäßig betrieben werden. Damit ist aber der Gasversorgung, deren Beanspruchung je nach der Tages- und Jahreszeit schwankt, nicht gedient. Aus diesem Grunde bedarf eine Kokerei mit Leuchtgasgewinnung unbedingt einer Hilfsanlage. Letztere läßt sich in zweierlei Weise ausführen. Man kann eine Wassergasanlage zu Hilfe nehmen und das Wassergas in karburierter Form dem Leuchtgas nach Bedarf zusetzen. Besser scheint es jedoch, Generatorgas zu erzeugen und dieses dem Heizgas beizumischen, wodurch man im stande ist, mehr Gas als Leuchtgas abzusaugen. Man braucht dann nicht so viel Benzol zur Karburierung, weil das Koksofengas an sich schon etwas leuchtet, jedenfalls aber einen weit höheren Heizwert als reines Wassergas hat.

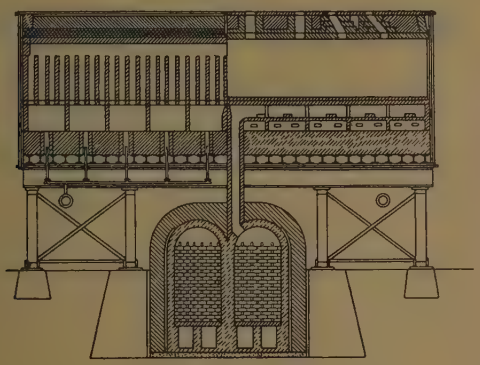
Die erfolgreichen Versuche der United Coke and Gas Co. haben zur Errichtung mehrerer Anlagen des besagten Systems geführt, die sowohl zur Gasversorgung wie auch zur Erzeugung von Koks für Hausbrand und Lokomotivenheizung dienen. Nach Schniewindts Angaben waren im Jahre 1901 in Betrieb resp. im Bau:

Nr.	Ort	Erbaut	Ofenzahl	Verwendung des Koks	Verwendung des Gases
1	Johnstown Pa.	1895 u. 98	160	Hochofen	Heizung
2	Glassport Pa.	1896	120	Hochofen u. Hausbrand	Heizung
3	Everett Mass.	1898	400	Hausbrand, Lokomotiven	Beleuchtung
4	Sydney C. B.	1900	400	Hochofen	Heizung
5	Hamilton O.	1900	50	Gießerei, Hausbrand	Beleuchtung
6	Lebanon Pa.	1901	232	Hochofen	Heizung
7	Buffalo N. Y.	„	564	Hochofen	Heizung
8	Camden N. Y.	„	100	Gießerei, Hausbrand	Beleuchtung
9	Sparrows Point Md.	„	200	Hochofen	Heizung und Beleuchtung
10	Wyandotte Mich.	„	15	Kalkbrennen	Heizung

Zur Erzeugung des Gases verwendet die Gesellschaft Otto Hoffmann-Koksöfen mit Winderhitzung und Zugumkehrung, deren Längsschnitt Fig. 27 zeigt und zwar links den Schnitt durch den Heizraum, rechts denjenigen durch die Kokskammer. Letztere besteht aus einem gasdichten Raum von 13 m Länge, 0,45 m Breite und 2 m Höhe und

faßt 8000 kg Kohlen. Die Oefen stehen Seite an Seite und zwischen je zwei Kokskammern befindet sich ein Heizraum. Dieser ist durch Zwischenwände in zehn Abteilungen geteilt, deren jede vier Heizkanäle enthält, in welche das Gas unten eintritt. Die in den Regeneratoren auf ca. 1000 ° C. vorgewärmte Luft gelangt durch einen senkrechten Kanal unter die Ofensohle und von hier durch seitliche Oeffnungen in den Heizraum. Man läßt jeweils nur in die eine Hälfte des Heizraums Gas und Luft eintreten, die hier verbrennend hochsteigen, in der zweiten Abteilung nach unten ziehen und den zweiten Regenerator vorwärmen. Nach einer halben Stunde werden Gas und Luft in die andere Abteilung eingeführt und dadurch der Zug umgekehrt.

Fig. 27.



(Aus Glückauf 1908.)

Die Kohle befindet sich in einem Hochbehälter über den Oefen und wird zur Beschickung in einen Wagen von 8000 kg Fassung eingelassen. Diesen fährt man über den zu füllenden Ofen und entleert die Kohle durch acht am Boden des Wagens angebrachte Röhren in die Vergasungskammer. Der gare Koks wird durch eine Ausstoßmaschine aus der Kammer herausgedrückt.

Zum Auffangen des Gases dienen zwei getrennte Vorlagen, deren eine das Reichgas der ersten 14 Stunden, die andere das Armgas des Restes der Vergasungsperiode aufnimmt. Beide werden in der üblichen Weise von Wasser, Teer und Ammoniak befreit, worauf das Armgas, nachdem es seines Benzols beraubt ist, zur Heizung der Koksöfen dient. Das Reichgas passiert noch die Schwefelreinigung und wird dann dem Gasbehälter und von diesem dem Stadtrohrnetz zugeführt.

Die in Glassport vergaste Kohle liefert für 1000 kg 260 cbm

Gas, von denen 120 cbm als Reichgas für Leuchtzwecke und 140 cbm als Armgas für die Ofenheizung gewonnen werden. In Everett werden 44,5 % Gasüberschuß erzielt, deren Heizwert jedoch 54,3 % des Heizwerts der Gesamtgasmenge darstellen. Die Zusammensetzung der beiden Gasfraktionen ergab sich in Everett und Glassport zu:

	Reichgas (Gasüberschuß)		Armgas (Heizgas für die Koksöfen)	
	Versuch in Glassport	Everett	Versuch in Glassport	Everett
Schwere Kohlenwasserstoffe	5,2	5,0	2,4	2,5
Methan	38,7	37,4	29,2	29,2
Wasserstoff	38,4	44,3	50,5	51,8
Kohlenoxyd	6,1	6,2	6,3	5,0
Kohlensäure	3,6	2,9	2,2	2,0
Sauerstoff	0,3	0,1	0,3	0,4
Stickstoff	7,7	4,1	9,1	9,1
Heizwert W.E. pro Kubikmeter	6100	6300	5040	4580
Leuchtkraft (CO_2-haltig)	14,7	16,3	9,0	8,0
„ (CO_2-frei)	17,4	18,5	10,6	9,5

Als Hilfsanlage zum Ausgleich der Schwankungen des Gaskonsums scheint man in Amerika Generatoren vorzuziehen, Schniewindt berichtet jedenfalls nur von einer solchen, die in Everett zur Zufriedenheit arbeitet.

Die Verbreitung der Leuchtgasgewinnung aus Koksöfen in Amerika und die dort erzielten Erfolge beweisen, daß die Methode sehr beachtenswert ist, man kann daher den Mangel an Versuchen in anderen Ländern nur lebhaft bedauern. Der Ort Royston in Yorkshire wird zwar seit 1904 auch mit Koksofengas und zwar aus Simon-Carvés-öfen der New Monckton Main Collieries versorgt, doch läßt sich dies nicht in Parallele zu den amerikanischen Werken stellen, da das achtkerzige Gas gewiß nicht durch Fraktionierung gewonnen ist. Ferner hat Schmidt durch den Versuch nachgewiesen, daß ein für deutsche Verhältnisse brauchbares Gas sich mit deutscher Kohle in Koksöfen erzielen läßt, und daraufhin beabsichtigte die Zeche Mathias Stinnes in Carnap, die Fraktionierung einzuführen; soweit mir bekannt, scheiterte die Sache jedoch an dem Widerstand der Gemeinde gegen die Gasversorgung. Die ganze Frage ist in volkswirtschaftlicher Hinsicht sehr wichtig, da man durch ihre Lösung von der Gaskohle unabhängig wird und billiges Gas liefern kann, und ich bin überzeugt, daß es einer

kapital- und tatkräftigen Gesellschaft oder Behörde gelingen würde, gleiche oder bessere Resultate als die amerikanischen zu erzielen, man steht jedoch der Angelegenheit bei uns so skeptisch gegenüber, daß vorläufig kaum ein Fortschritt darin erhofft werden darf.

Man ist aber auch in Deutschland nicht müßig in der Lösung des Problems gewesen, durch Vergasung von Kohle in großen Ladungen Leuchtgas zu erzeugen, und hat in den sogenannten Kammeröfen ein Bindeglied zwischen Gasretorte und Koksofen geschaffen, sowie Großraumretorten konstruiert, deren erfolgreichste, die Dessauer Vertikalretorte, wir schon kennen lernten.

Das Verdienst, den ersten Kammerofen konstruiert und erprobt zu haben, gebührt dem Leiter der Münchener Gaswerke, Ries, der Ende des Jahres 1901 einen Retortenofen in einen dreikammerigen Ofen umbauen ließ. Jede Kammer besaß einen Fassungsraum für 1000 kg Kohle und war gegen die Horizontale um 35° geneigt zur Ermöglichung selbsttätigen Beschickens und Entleerens. Ihre Füllung geschah nicht wie beim Koksofen von oben her, sondern vom hinteren Ende aus, die Beheizung erfolgte nur von beiden Seiten. Zum Abzug der Gase diente ein am Kammerkopf angebrachtes Steigrohr, das in die oben liegende Vorlage mündete. Die Steigrohre durften jedoch nicht wie bei Gasretorten in das Wasser der Vorlage eintauchen, da dazu die Kammern zu undicht waren. Ohne Tauchung ließen sich dagegen ganz gute Resultate erzielen.

Die Vergasung dauerte 19 Stunden und zeigte in ihrem Verlauf weitgehende Uebereinstimmung mit der Retortenvergasung. Bei 1100 bis 1300° C. in den Heizzügen wurden aus Saarkohle 29,54 cbm Gas für 100 kg erzielt. Das Gas hatte 9,08 HK. Leuchtkraft und 4700 Wärmeeinheiten Heizwert und zeigte folgende mittlere Zusammensetzung:

	Gas aus Saarkohle vergast im	
	Kammerofen %	Retortenofen %
Kohlendioxyd	2,4	2,3
Schwere Kohlenwasserstoffe	2,5	4,5
Sauerstoff	0,3	—
Kohlenoxyd	9,1	8,6
Wasserstoff	52,8	49,4
Methan	26,6	32,4
Stickstoff	5,6	2,8

In der Menge stand es dem Retortengas nicht nach, ergab aber eine um 8 bis 10 % niedrigere Leuchtkraft und einen um ca. 6 % niedrigeren Heizwert als dieses. An Nebenprodukten wurden für 100 kg Saarkohle 68,5 % Koks, 6,7 % Teer und 8,2 % Gaswasser gewonnen, Resultate, die sich mit den im Retortenofen erzielten fast deckten. Doch war der Koks bedeutend fester und großstückiger als Retortenkoks.

Da die Ergebnisse, wenn auch nicht gut, so doch aussichtsreich waren, wurden die Versuche fortgesetzt und der Ofen derart umgebaut, daß die Kammern je 2200 kg Kohle faßten. Im übrigen hat man die früher angewandte Bauart beibehalten und betreibt den Ofen seit Februar 1904 dauernd. Die Füllung einer Kammer erfordert 15 bis 20 Sekunden und läßt sich leicht und ohne Rauchbelästigung ausführen. Infolge der stärkeren Ladung beansprucht der Ofen eine längere Gasungsdauer als früher, nämlich 24 Stunden. Die Entleerung des Koks geht glatt und rasch von statten und hat bisher noch keinen Anlaß zu Störungen gegeben.

Um ein Bild über die Brauchbarkeit des Ofens zu gewinnen, hat das Münchener Gaswerk Versuche mit mehreren Kohlensorten angestellt, deren Ergebnisse zusammen mit den im Retortenofen erzielten in folgender Tabelle enthalten sind:

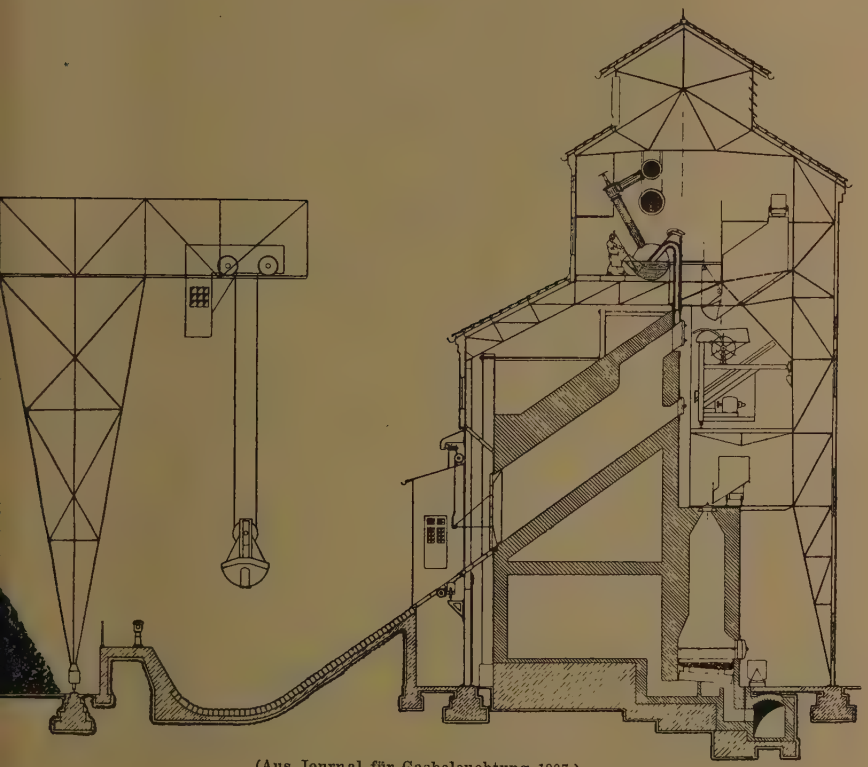
100 kg Kohle ergaben:

Kohlensorten	Koks kg	Teer kg	Gaswasser kg	Gas cbm	Das Gas besitzt: Leuchtkraft HK.	Heizwert W.E.	Spez. Gew.
Saarkohle:							
Kammerofen	70,52	7,23	4,74	30,07	10,33	5762	0,447
Retortenofen	67,10	6,10	5,76	30,14	13,36	6047	0,460
Böhmische Kohle:							
Kammerofen	63,89	4,96	13,44	27,96	9,86	5939	0,465
Retortenofen	61,38	8,05	10,34	28,08	12,15	6070	0,449
Schlesische Kohle:							
Kammerofen	69,18	3,57	6,71	29,16	6,93	5432	0,527
Retortenofen	68,20	5,58	5,50	29,80	11,02	5769	0,468
Ruhrkohle:							
Kammerofen	70,81	3,85	7,07	28,13	7,61	5642	0,442
Retortenofen	70,84	5,67	4,20	26,48	9,91	5843	0,412

Die Ergebnisse sind entschieden besser als die mit dem ersten Ofen gewonnenen, denn wenn auch die Leuchtkraft beim Kammerofengas

erheblich geringer ist als beim Gas des Retortenofens, zeigt der Heizwert doch keine starken Abweichungen mehr. Da ferner die Bedienung des Ofens viel einfacher und billiger ist als beim Retortenofen und die Kammern sich sehr gleichmäßig erhitzen lassen, hat das Münchener Gaswerk eine Anlage von 5 Oefen mit 15 Kammern errichtet, welche am 6. Oktober 1906 in Betrieb genommen worden

Fig. 28.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1907.)

ist. Ries berichtete darüber in einem Vortrage auf der diesjährigen Hauptversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern zu Mannheim und teilte Betriebszahlen mit, die etwas günstiger als die vorgenannten sind. Der Ofen selbst ist in schematischer Zeichnung in Fig. 28 wiedergegeben. Die Kammern, zu je dreien in einem Ofen vereint, ruhen auf der Regeneration. Zwischen ihren

Sohlen befinden sich die Brenner, über diesen und zwischen den Kammern die Feuerzüge. Letztere ziehen teils über die Kammerdecken hinweg, teils nach den Rückwänden der Kammern hin und fallen auf der anderen Kammerseite zur Regeneration ab. Die Kohle wird auf der Ladeseite aus Bunkern in die obere kleine Oeffnung der Kammern eingelassen, der Koks rutscht nach Oeffnung der großen Vordertür selbsttätig heraus, wird in der Grube abgelöscht und vorläufig von Hand mit Karren, später maschinell fortgeschafft, wie die Zeichnung zeigt. Das Entleeren und Füllen einer Kammer dauert ca. 3 Minuten und geschieht fast ohne Rauch- und Flammenbildung, die Bedienung erfordert 4 Mann, welche in achtstündiger Schicht 10 bis 12 Oefen mit 30 bis 36 Kammern bedienen können. Die Vergasung dauert 24 Stunden bei einer mittleren Temperatur von 1250 bis 1300° C. in den Feuerzügen.

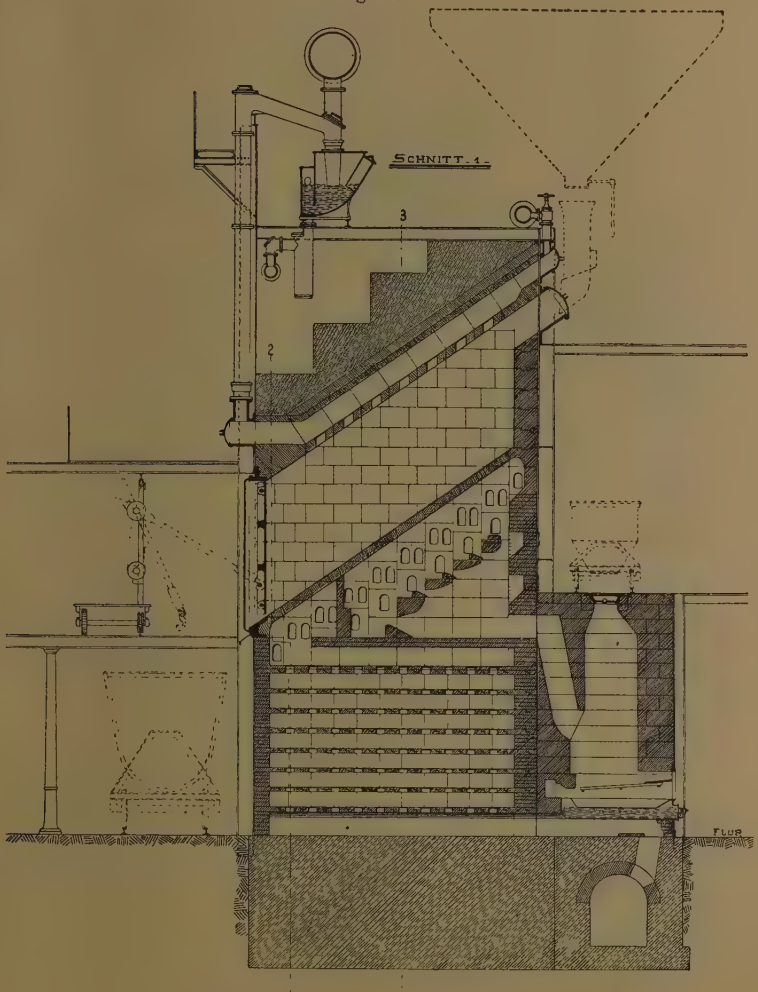
Die Lehr- und Versuchsgasanstalt des Deutschen Vereins von Gasfachmännern hat unter Buntes Leitung den Münchener Kammerofen einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen, welche die großen Vorzüge des neuen Systems klar ergeben hat. Es kann jedoch auf die Resultate hier nicht eingegangen werden, daher sei auf das Original verwiesen (Journ. f. Gasbeleuchtung 1907, S. 723 ff.).

Einen der Münchener Konstruktion nahekommenden Kammerofen hat die Firma Ed. Riepe & Co., Braunschweig unter D.R.P. Nr. 142567 geschützt erhalten. Dieser Ofen unterscheidet sich von dem Münchener hauptsächlich dadurch, daß oberhalb der Vergasungskammer ein beheizter Gassammelkanal angebracht ist, welcher zur Vergasung des Teers dienen soll. Im übrigen ähnelt er dem Münchener Ofen sehr, wir geben in Fig. 29 und 30 Längs- und Querschnitt davon wieder, die wohl keiner Erläuterung bedürfen. Der Vergasungsraum ist aus Formsteinen hergestellt und faßt unter Berücksichtigung des freizulassenden Raumes 3500 kg Kohle bei einer Breite von 480 mm. Infolge des großen Regenerators und des dadurch erzielbaren heißen Ofenganges glaubt man, eine Füllung in 12 Stunden abgasen zu können. Das ist jedoch kaum anzunehmen, denn bei schmalen Koksöfen mit heißem Gang hat man nie eine kürzere Garungsdauer als 24 Stunden zu erzielen vermocht.

Die schwache Stelle des Ofens scheint mir in dem Teervergasungskanal zu liegen, mit dessen schon mehrfach versuchter Anwendung man noch niemals gute Erfahrungen gemacht hat. Der Teer verbessert durch die Zersetzung das Gas nur wenig, jedenfalls nicht so, daß sein Wert dadurch aufgewogen würde. Ferner liefert er beim

Zerfall Naphtalin, das im Gase bleibt, weil zu wenig Teer zu seiner Lösung vorhanden ist, und endlich entstehen pechartige Körper, welche die lästigen Steigrohrverstopfungen hervorrufen. Wenn es gelänge,

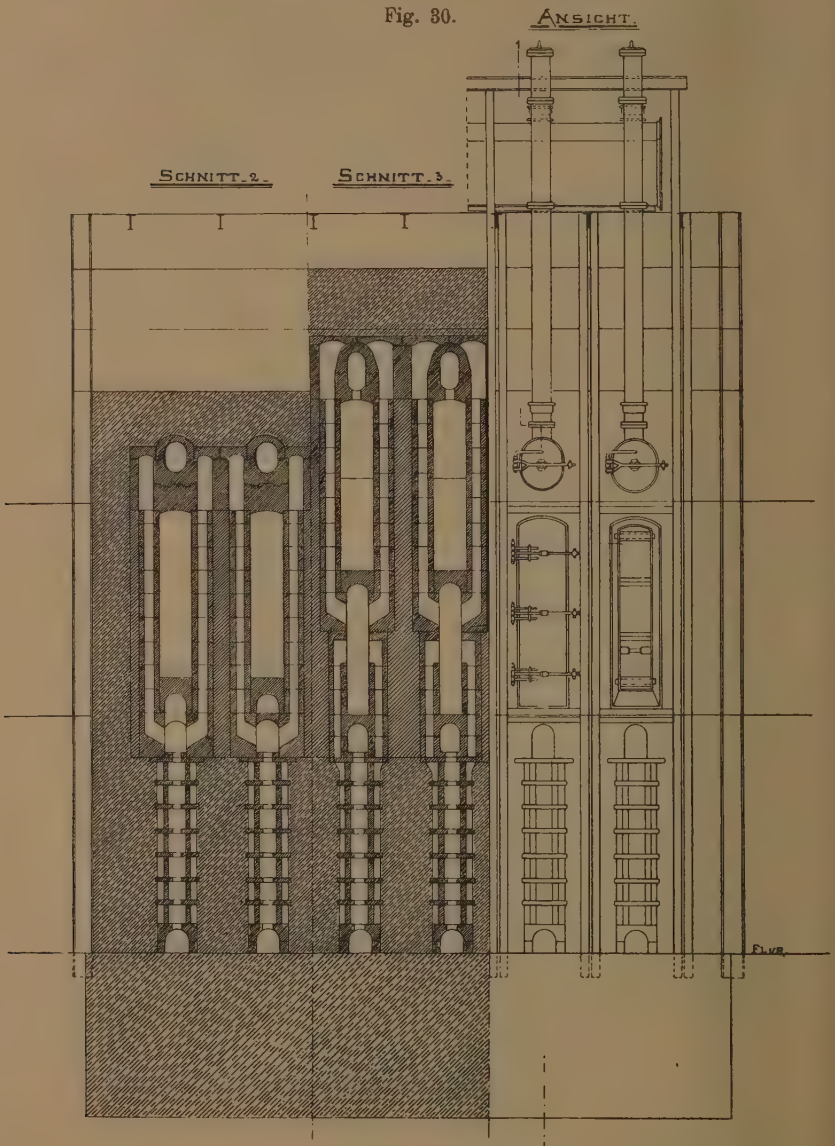
Fig. 29.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1902.)

den Teer völlig in Kohlenstoff und Gas zu verwandeln, machte sich sein Verlust auch ohne Verbesserung des Gases durch die Arbeits-

Fig. 30.



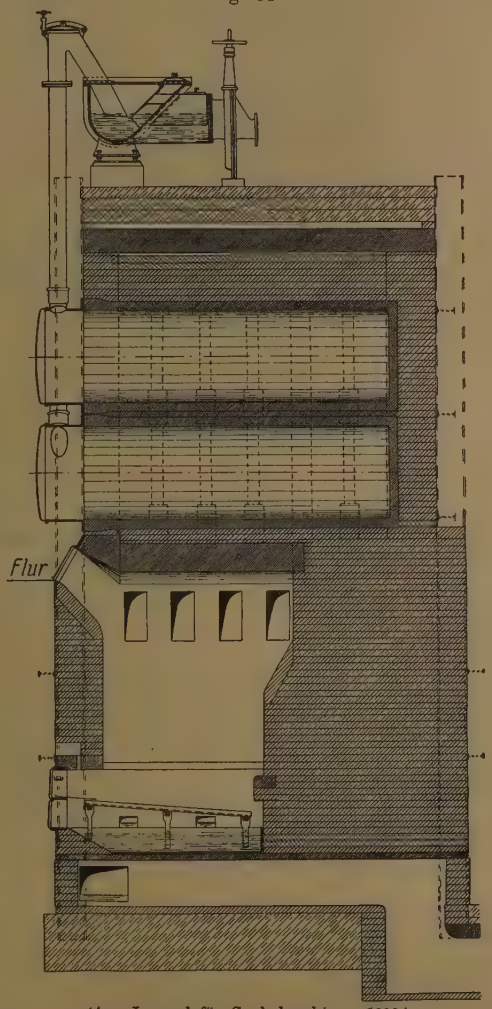
(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1902.)

verminderung bezahlt. Mit einer teilweisen Zersetzung kann dagegen den Gaswerken nicht gedient sein. Bis jetzt sind Oefen des Systems

Riepe noch nicht erbaut worden, obgleich die Firma schon im Jahre 1902 mit einigen Gaswerken deswegen in Unterhandlung stand.

G. Horn hat ebenfalls ein Patent, D.R.P. Nr. 144579, auf einen Kammerofen mit geneigter Sohle entnommen. Bei diesem geschieht die Füllung von oben her und die Entleerung durch einen am Kopf der Kammer angebrachten engen Schacht mit Mortonverschluß. Da der zusammenhängende Kokskuchen nicht von selbst durch den engen Schacht rutschen kann, ist über letzterem noch eine Stochöffnung angebracht. Horn will durch diese Anordnung einen gasdichten Verschluß erzielen, erschwert jedoch die Entleerung ungemein und setzt den Wert des Koks durch die notwendige Zerkleinerung im Ofen bedeutend herab. Auf die Anwendung eines Teervergasungskanals ist bei dem Ofen verzichtet worden, die Gase werden aus der Kammer direkt in das Steigrohr geführt.

Fig. 31.

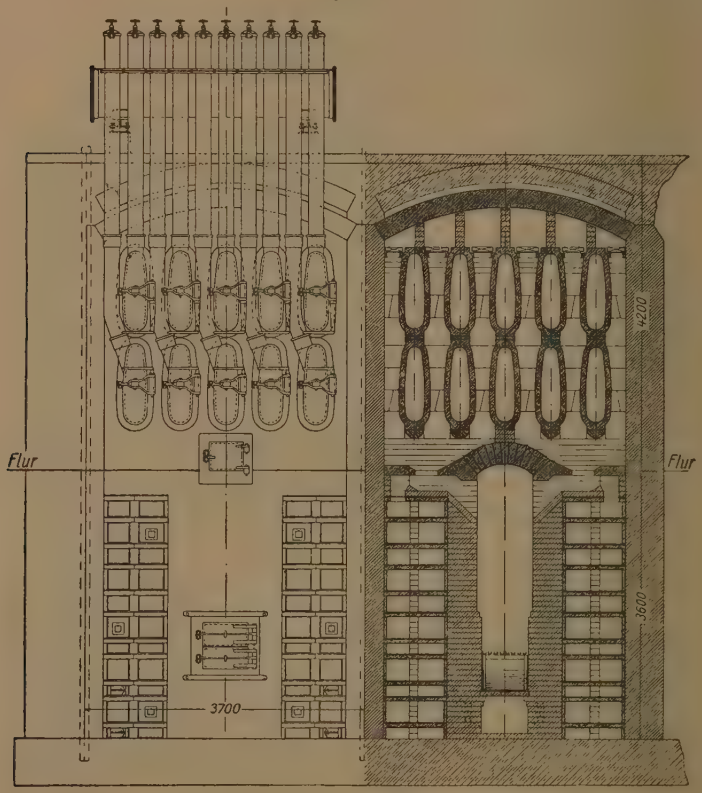


(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1906.)

Bei einer späteren Konstruktion, dem D.R.P. Nr. 159872, zieht Horn die Gase durch einen Decken- und einen Bodenkanal ab, die von der eigentlichen Kammer durch treppen-

rostartig verlegte Schamotteplatten getrennt sind. Dies ist noch weniger als eine Verbesserung anzusehen, denn, abgesehen von der unnötigen, ja schädlichen Ueberhitzung der Gase in den Kanälen, wird die Entleerung des Koks noch mehr erschwert, weil die treppenartig angeordneten Bodenplatten den Koks nicht rutschen lassen.

Fig. 32.



(Aus Journal für Gasbeleuchtung 1906.)

Von Großraumretorten gibt es außer der Dessauer Vertikalretorte nur noch ein einziges System, dasjenige Oppermanns, welches in den Fig. 31 und 32 wiedergegeben ist. Der Konstruktion liegt der Gedanke zu Grunde, die Leistung in der Zeiteinheit und für den Quadratmeter Grundfläche zu steigern und die Bildung von Naphtalin und Dickteer hintanzuhalten. Zur Erreichung seines Zwecks wendet Opper-

mann Retorten von 1 m Höhe, 14 cm unterem und 8 cm oberem Durchmesser und 3 m Länge an, die etwa 350 kg Kohle fassen. Bei diesen Abmessungen bedeckt die Kohle vier Fünftel der Retortenwandung, infolgedessen kommt das Gas mit einem nur sehr kleinen Teil der glühenden Wand in Berührung, und es ist wohl zu erwarten, daß die Zersetzung der Teerdämpfe recht gering sein wird. Die Retorten sollen maschinell bedient werden, was natürlich nur mit Kohlenschleudern möglich sein wird, da für die Mulden kein Platz zum Umkehren oder Aufklappen vorhanden ist. Das Ziehen des Koks wird der großen Höhe der Retorten halber jedoch Schwierigkeiten haben und es erscheint daher zweckmäßig, die Retorten als durchgehende zu bauen, damit der Koks ausgestoßen werden kann.

Resultate aus dem Betriebe der Oefen Oppermanns liegen nicht vor, da bis jetzt noch keine solche Anlage errichtet worden ist. Den Bau derselben hat die schon erwähnte Firma Ed. Riepe & Co. übernommen.

Das durch den Bau von Großraumöfen bewiesene Streben nach Vereinfachung und Verbilligung der Gasfabrikation ist zwar sehr anzuerkennen, erscheint aber nicht besonders wünschenswert, da es geeignet ist, die Aufmerksamkeit zu zersplittern. Wir besitzen in dem Koksofen einen erprobten Vergasungsapparat von unerreichter Beheizungsökonomie, daher dieser zunächst in geeigneter Weise ausgebildet werden sollte. Die Kammeröfen haben, wie die Münchener Versuche beweisen, alle Nachteile der Koksöfen, vielleicht nur in schwächerem Maße; wie diese müssen sie gleichmäßig betrieben werden, bedürfen also auch einer Hilfsanlage in Gestalt von Wassergas- oder gewöhnlichen Generatoren und liefern schlechteres Gas als der gewöhnliche Retortenofen. Da liegt es doch weit näher, den seit langem bewährten Koksofen zur Gaserzeugung heranzuziehen. Es wäre wirklich sehr zu wünschen, daß sich eine günstig liegende Zeche entschlösse, die Fraktionierungsversuche Schniewindts nachzuprüfen und im Fall des Erfolges Leuchtgas zu niedrigen Preisen abzugeben. Dadurch würde auch der zuerst von Mendelejeff angeregte Gedanke, die Leuchtgaserzeugung zu zentralisieren, um ein Bedeutendes der Verwirklichung näher gebracht werden.

II. Entwicklung der Wassergas- und Mischgaserzeugung.

Das Wassergas hat Gunst und Ungunst des Geschicks in einer Weise erfahren, wie wohl sehr wenige technisch angewandte Stoffe,

obgleich seinen ausgezeichneten Eigenschaften nur ein Nachteil, die große Giftigkeit, gegenübersteht. Es wurde Ausgangs des 18. Jahrhunderts von Felice Fontana entdeckt und um 1830 von Donovan zuerst zu Beleuchtungszwecken verwendet.

Bald nach dem Bekanntwerden von Donovans Versuchen bemächtigte sich eine Anzahl von Erfindern des neuen Gebiets und binnen kurzem entstanden mehrere Wassergasverfahren, die zum Teil praktische Anwendung fanden, ohne jedoch nachhaltige Erfolge zu erzielen. Das Wassergas geriet bald in Vergessenheit, tauchte dann in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts in Deutschland auf, um ebenso schnell wieder zu verschwinden.

Der neuen Welt war es vorbehalten, das Wassergas zu Ehren zu bringen. Im Jahre 1871 wurde es in Phönixville U. S. A. eingeführt und verbreitete sich allmählich über ganz Nordamerika, woselbst heute der größte Teil des Leuchtgases aus Wassergas besteht. Nachdem man den Wassergasprozeß in Amerika zu einer gewissen technischen Vollkommenheit gebracht hatte, verpflanzte man ihn um 1890 nach England und gegen Ende des 19. Jahrhunderts auch nach Deutschland, wo er weiter ausgebildet und zu höchster Vollendung gebracht wurde.

Die Ursachen für die außerordentlich langsame Einbürgerung des Wassergases sind in verschiedenen Umständen zu suchen. Zur Zeit seiner ersten praktischen Anwendung hatte die Steinkohlengaserzeugung gerade das erste Stadium ihrer Entwicklung überwunden, und man war noch zu sehr mit ihrer weiteren Ausbildung beschäftigt, um sich neuen Problemen zuwenden zu können. Auch hatte man eben erst begonnen, die Steinkohlenvorräte, deren Menge man für fast unerschöpflich hielt, auszubeuten, und der Begriff von ihrer sparsamen Anwendung harrte noch der Erkenntnis. Außerdem fehlte es an geeigneten Karburationsmitteln, und wie schwer gerade dieser Umstand wog, sieht man an der großen Verbreitung, deren sich das Wassergas in dem an Petroleum so reichen Nordamerika zu einer Zeit erfreute, in der man es in Europa längst wieder vergessen hatte. Auch heute noch könnte Deutschlands Gasindustrie sich die enormen Vorzüge des Wassergases nicht zu Nutze machen, wäre nicht dank Hüsseners Verdienste um die Benzolgewinnung aus Koksofengas Karburierbenzol in ausreichender Menge am Markt, und hätte nicht Auer v. Welsbach durch sein Gasglühlicht die Eigenleuchtkraft des Gases zur Nebensache gemacht.

Der Wassergasprozeß hat im Laufe der Zeit eine tiefgreifende Wandlung erfahren. Man arbeitete zunächst nach dem Retortensystem

ähnlich der Leuchtgasfabrikation, indem Koks in Retorten von außen erhitzt und dann mit Wasserdampf behandelt wurde. Die schlechte Wärmeübertragung machte jedoch diese Methode sehr unrationell und erst die von Kirkham (nach Geitel) angegebene Erhitzung des Koks durch teilweise Verbrennung, die zuerst in Narbonne um 1860 ausgeführt wurde, gab dem Wassergasprozeß das Fundament, auf dem er erfolgreich weiter entwickelt werden konnte. Daher ist Kirkhams Vorschlag für die Wassergasindustrie von mindestens der gleichen Bedeutung wie die Einführung gasbeheizter Retortenöfen für die Leuchtgasindustrie.

Von den vielen bis zum Beginn unserer Berichtsperiode bekannten Wassergasverfahren hat nur ein einziges wirklich große Bedeutung erlangt, dasjenige von Lowe, dessen erster Apparat 1873 in Phönixville zur Aufstellung kam. Es wurde vom Erfinder selbst, später von Humphreys und Glasgow verbessert und durch die Firma Julius Pintsch in Deutschland eingeführt.

Mit ihm traten in der zweiten Hälfte der neunziger Jahre zwei neue Verfahren, das von Dellwik-Fleischer und dasjenige Straches in Wettbewerb. Das letztgenannte vermochte sich jedoch, wenigstens in Deutschland, nicht einzubürgern, und die zu seiner Ausbeutung gebildete Internationale Wassergas-Gesellschaft löste sich nach einigen Jahren ihres Bestehens wieder auf. Im neuen Jahrhundert ist dann als jüngster Konkurrent noch der Wassergasprozeß von Kramers und Aarts erschienen.

Es existieren heute also drei im praktischen Betrieb befindliche Verfahren, charakterisiert durch die Namen Lowe, Dellwik-Fleischer und Kramers und Aarts; da sie fundamental voneinander verschieden sind, soll jedes von ihnen kurz besprochen werden, wobei ich mich aber lediglich auf die technische Seite beschränken muß, weil die theoretische Würdigung nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt und überdies von viel berufenerer Stelle schon erfolgt ist.

Das Verfahren von Lowe dient ausschließlich zur Erzeugung karburierten Wassergases und benützt dazu als Rohmaterialien nur Koks und Mineralöle, als welche Rohpetroleum, Petroleumdestillate oder Oele aus der Braunkohlen- und Schieferschwelindustrie in Frage kommen. Der mit Koks in hoher Schicht gefüllte Generator wird mit kaltem Unterwind unter Bildung von Generatorgas heiß geblasen und darauf in ihm durch Einführung von Wasserdampf Wassergas erzeugt. Das in der Blaseperiode entstandene Generatorgas verbrennt man in feuerfesten Ueberhitzern, die zur Vergasung des Karburieröls dienen.

Eine Wassergasanlage nach Lowe, verbessert von Humphreys und Glasgow, ist in Fig. 33 teils in der Ansicht, teils im Schnitt dargestellt. Wie aus der Figur ersichtlich, steht der Generator ober- und unterhalb der Koksschicht mit dem Oberteil des Karburators in Verbindung. Dieser ist unten mit dem Ueberhitzer verbunden, aus dem die Gase oben entweder in den Kamin oder zu den Waschapparaten und damit zum Gasbehälter geführt werden können. Ein Dampfkessel liefert den zur Wassergaserzeugung und zum Betrieb der Maschine erforderlichen Wasserdampf und ein Gebläse die zum Aufheizen nötige Preßluft, letztere wird durch eine unter Flur verlegte Leitung auf die verschiedenen Apparate verteilt. Das Karburieröl wird durch eine kleine Pumpe dem Vorratsbehälter entnommen, gemessen und in einem Röhrenvorwärmer erhitzt. Dieser Vorwärmer ist in die aus dem Ueberhitzer austretende Gasleitung eingebaut und erhält seine Wärme von dem heißen Rohgas. Das erhitzte Oel gelangt oben zum Karburator und wird in diesen durch einen Zentrifugalölverteiler in Richtung des Wassergasstromes rechtwinklig zum Karburatorquerschnitt eingedrückt.

Der Betrieb gestaltet sich nun folgendermaßen: Auf dem Roste des Generators entzündet man ein starkes Feuer, füllt darauf den Generator völlig mit Koks und bläst so lange Luft unter den Rost ein, bis nicht nur die Koksschicht, sondern auch das Gitterwerk des Karburators und Ueberhitzers glühend geworden ist. Dann wird oben in den Karburator und unten in den Ueberhitzer ebenfalls Luft eingeführt, die mit dem Generatorgas verbrennt und das Gitterwerk auf die zur Zersetzung des Oels erforderliche Temperatur 800 bis 850° bringt. Während dieser Blaseperiode entweicht das entstandene Gas aus dem Oberteil des Ueberhitzers in den Kamin. Sobald die notwendigen Temperaturen erreicht sind, schließt man die Lufteinlaßschieber nebst dem Abgasauslaß auf dem Ueberhitzer, öffnet die Verbindung des letzteren mit dem Wascher und läßt Wasserdampf unter den Generatorrost sowie Oel in den Karburator eintreten. Es bildet sich nun Wassergas, das den Karburator und Ueberhitzer durchstreicht und sich auf diesem Wege mit den Zerfallsprodukten des Oels belädt. In den auf den Ueberhitzer folgenden Reinigungsapparaten wird das Gas in üblicher Weise von Flugstaub, Ruß und Teer befreit und nach Passieren der Schwefelreiniger im Gasbehälter gesammelt.

Nachdem eine Zeitlang Wassergas gemacht worden ist, hat die Temperatur des Generators einen so niedrigen Stand erreicht, daß die Zersetzung des Wasserdampfes unrationell wird. Man stellt daher den Dampf ab und bläst den Generator und mit ihm den Doppelüberhitzer

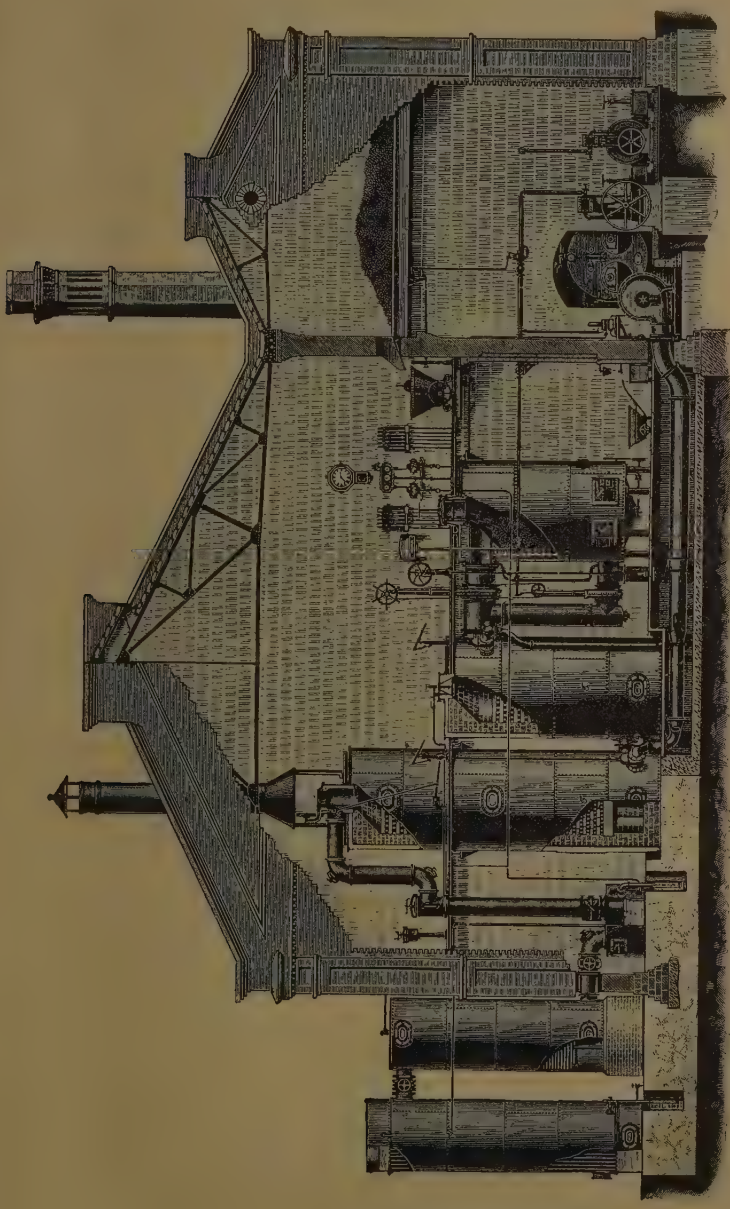

Kühler.
Skrubber.
Wascher.
Ueberhitzer.
Karburator
Generator.
Maschinen u. Dampfkessel.
Julius Pintsch, Berlin.

Fig. 33.

von neuem mit Luft auf. Diese beiden Operationen wiederholen sich in gleichen Zwischenräumen und gleicher Weise ganz regelmäßig, nur läßt man den Dampf nicht immer von unten sondern von Zeit zu Zeit auch von oben in die Koksschicht eintreten, um sie nicht unter die zum Blasen erforderliche Temperatur abzukühlen.

Nach Glasgows Angaben hat das gereinigte, karburierte Wassergas beispielsweise eine Leuchtkraft von 26 HK., ein spezifisches Gewicht von 0,5825 und einen oberen Heizwert von 5785 Wärmeeinheiten bei folgender Zusammensetzung:

Kohlensäure . . .	0,14	Volumprozent
Sauerstoff	0,06	„
Aethylen	11,29	„
Benzol	1,53	„
Kohlenoxyd . . .	28,26	„
Methan	18,88	„
Wasserstoff . . .	37,20	„
Stickstoff	2,64	„

und verbraucht zur vollkommenen Verbrennung das 5,52fache seines eigenen Volumens an Luft. Es ist also gutem Steinkohlengas durchaus ebenbürtig. Ueber die Kosten für seine Erzeugung wird natürlich nichts absolut Zuverlässiges zu sagen sein, da sie zu sehr von lokalen Verhältnissen abhängig sind, immerhin mag Glasgows Aufstellung derselben hier wiedergegeben werden. Danach kosten 100 cbm karburierten Wassergases von 22 HK. Leuchtkraft:

An Oel 40 l = 34 kg (100 kg = 6,50 M.)	2,20 M.
„ Koks 64 kg (100 kg = 1,25 Mk.) einschließlich der Kesselfeuerung	0,80 „
„ Löhnen insgesamt	0,45 „
„ Schwefelreinigung	0,15 „
„ Instandhaltung der ganzen Anlage	0,15 „
„ Wasser, Beleuchtung etc.	0,06 „
„ Verwaltung und diverse Unkosten	0,09 „
	3,90 M.
Ab Gewinn für Oelgasteer	0,15 „
Gesamtkosten für 100 cbm fertiges Gas	3,75 M.

Dieser Preis ist allerdings recht niedrig, trifft aber auch nicht ganz zu, da die Aufstellung unvollständig ist. Es fehlt darin sowohl die Kapitalverzinsung wie die Abschreibung, und für deutsche Gemeindegaswerke wird man die Löhne und Verwaltungskosten weit höher ansetzen müssen. Man wird wohl der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man den Gestehungspreis gleich dem für Steinkohlengas gleicher Qualität annimmt.

Das genügt aber auch völlig den Anforderungen der Leuchtgasindustrie, denn diese verlangt nur einen vollwertigen Ersatz des Steinkohlengases, der sich auf kleinem Raum, mit wenig Arbeitskräften in kürzester Zeit erzeugen läßt, ohne besondere Rohmaterialien zu erfordern und mehr als Steinkohlengas zu kosten. Die Verbilligung, so erstrebenswert sie ist, kommt erst in zweiter Linie.

Das System von Lowe resp. Humphreys und Glasgow entspricht demnach völlig den Anforderungen der Gasindustrie, dafür zeugt auch die große Verbreitung der danach gebauten Anlagen. Nach freundlicher Mitteilung der Firma Julius Pintsch bestanden im Anfang des Jahres 1907 922 Wassergasanstalten nach Lowe mit einer Gesamttagesproduktion von 19592700 cbm, und 96 % derselben waren nach 1890, 38 % seit dem 1. Januar 1900 erbaut worden. Von dieser großen Zahl entfallen jedoch nur 23 Anlagen (2,5 %) mit 515500 cbm Tagesproduktion auf Deutschland, ein Beweis dafür, daß der Erfolg des Wassergases in Deutschland vornehmlich von der Art des Karburationsmittels abhängig ist, denn Mineralöl ist infolge des hohen Eingangszolles wohl als Karburiermaterial für deutsche Verhältnisse nicht besonders geeignet.

Einfacher in der Anlage als das beschriebene Verfahren ist dasjenige von Dellwik-Fleischer, welches in erster Linie zur Erzeugung reinen, nichtleuchtenden Wassergases dient. Neben den stets nötigen Hilfsvorrichtungen, Dampfkessel, Antriebsmaschine und Gebläse, erfordert es nur einen Generator und Skrubber, da infolge des eigenartigen Heißblasens die von dem Abgase mitgeführte Wärme zu gering ist, um ihre Wiedergewinnung zu lohnen.

Bei den alten, durch das Lowe-System repräsentierten Wassergasverfahren arbeitet man, wie wir sahen, mit hoher Brennstoffschicht, in welcher das beim Heißblasen zunächst entstehende Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert wird und in Form von Generatorgas den Generator verläßt. Die Wärmemenge, welche dabei entsteht und zur Erhitzung der Beschickung dient, läßt sich sehr einfach berechnen.

1 kg Kohlenstoff entwickelt beim Verbrennen zu CO = 2400 Wärmeeinheiten, davon nehmen die mit (angenommen) 700 ° entweichenden Gase mit = 1158 Wärmeeinheiten. Zur Erhitzung des Koks im Generator bleiben daher übrig = 1242 Wärmeeinheiten.

Nach dem Dellwik-Fleischer-Verfahren arbeitet man nun mit sehr niedriger Brennstoffschicht und einer so hohen Windgeschwindigkeit, daß das entstandene Kohlendioxyd nicht reduziert

werden kann, sondern als solches den Generator verläßt. Die Wärmemenge ergibt sich dann wie folgt:

1 kg Kohlenstoff entwickelt beim Verbrennen zu CO_2 = 8080 Wärmeeinheiten; davon nehmen die mit (angenommen) 1000 ° entweichenden Rauchgase mit = 2947 Wärmeeinheiten. Zur Erhitzung des Koks im Generator bleiben daher übrig = 5133 Wärmeeinheiten, also mehr als das Vierfache der beim Blasen auf CO erzielbaren Mengen.

Infolge der günstigen Wärmeverteilung läßt sich die Generatorbeschickung in sehr kurzer Zeit auf die zum Gasmachen nötige Temperatur bringen. Während beim alten Verfahren in der Stunde 40 bis 45 Minuten geblasen und 15 bis 20 Minuten gegast wird, ist beim Verfahren Dellwik-Fleischer die Zeitverteilung gerade umgekehrt. Man braucht in der Stunde 15 bis 20 Minuten zum Blasen und macht während der übrigen Zeit Gas.

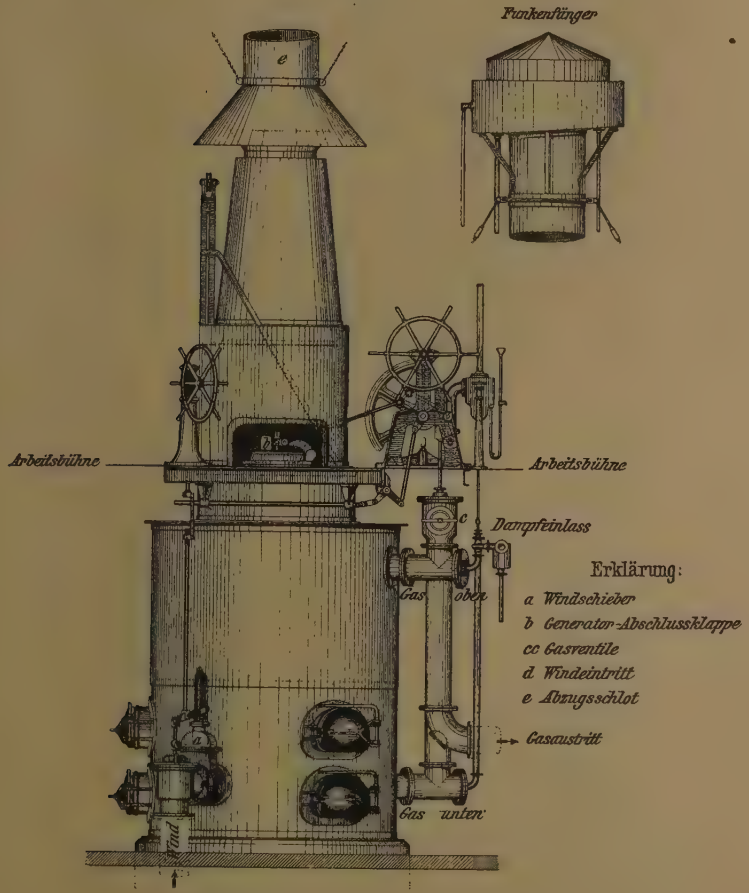
Natürlich wird auch die Wassergasausbeute pro Kilogramm Koks durch das rationelle Blasen erheblich gesteigert. Nach Glasgows sicherlich nicht zu niedrigen Angaben (S. 294) erzielt man bei dem Verfahren von Lowe aus 1 kg Koks 1,57 cbm karburiertes Wassergas, also einschließlich der durch die Oelzersetzung verursachten Volumensteigerung. Zieht man das Oelgas ab, so ergibt sich rund 1 cbm Wassergas für 1 kg Koks. Nach Dellwik-Fleischer dagegen erhält man gemäß den Angaben verschiedener Städte für 1 kg Koks 1,9 bis 2,3 cbm Wassergas, also das Doppelte der nach dem alten Verfahren gewonnenen Menge. Die Deutsche Wassergas-Beleuchtungs-Gesellschaft, die das Verfahren ausbeutet, garantiert meines Wissens bei ihren Anlagen stets 2 cbm Wassergasausbringen für 1 kg Kohlenstoff, welche Garantie durch die Betriebsresultate meist übertroffen wird.

Der Generator von Dellwik-Fleischer besitzt, wie Fig. 34 zeigt, keine besonderen Eigentümlichkeiten, er ist nur auffallend kurz und gedrungen gebaut. Sein Betrieb gestaltet sich gerade so wie der des alten Verfahrens, bis auf die Dauer der Blase- und Gasperioden. Auch hier führt man den Dampf von unten ein und wechselt nach je 5 Touren die Richtung, um eine gleichmäßige Temperatur in der Beschickung zu erhalten.

Die Karburation des Wassergases pflegt man mit Benzol in einem einfachen Apparat bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen und gebraucht dabei nach Angabe städtischer Werke 50 bis 100 g für 1 cbm. Die Kosten der Karburation stellen sich ungefähr so hoch wie bei dem Verfahren von Lowe, wogegen die Produktionskosten des kar-

burierten Gases infolge des geringeren Koksverbrauchs und des niedrigeren Anlagekapitals niedriger ausfallen. Sie werden zu $^3/_4$ bis $^4/_5$ der Gestehungskosten für Steinkohlengas angegeben.

Fig. 34.

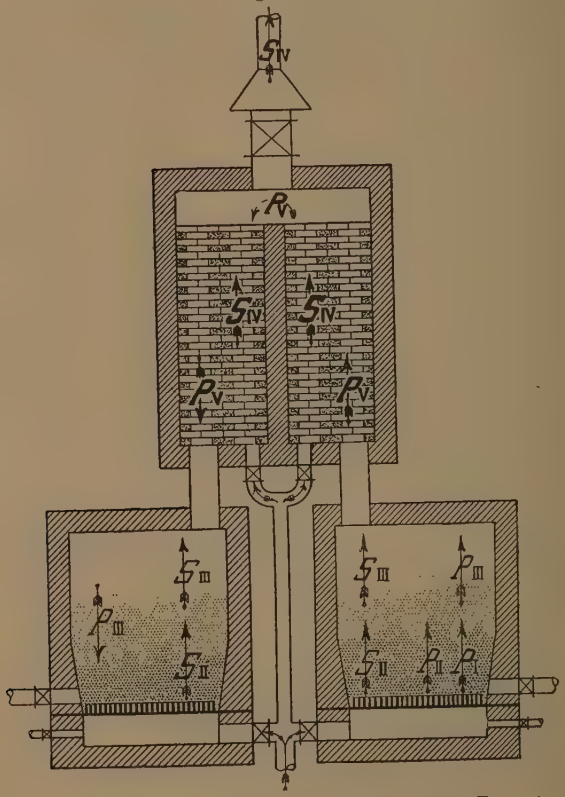


Deutsche Wassergas-Beleuchtungs-Gesellschaft.

Das Dellwik-Fleischer-Verfahren besitzt den großen Vorzug, Deutschland bezüglich des Karburationsmaterials vom Ausland unabhängig zu machen, und schon daraus erklärt sich die schnelle Verbreitung, welche es gefunden hat. Seit Errichtung der ersten An-

lage in Königsberg im Jahre 1898 hat die Gesellschaft allein in Deutschland 39 Wassergasanstalten mit einer Gesamttagesproduktion von ca. 460 000 cbm erbaut, die zum größten Teil mit Benzolkarburation arbeiten. Einige Anlagen, vornehmlich im Ausland, sind mit Oelkarburation versehen, da letztere jedoch in besonders geheizten Apparaten vorgenommen werden muß, wird sie sich nur dort lohnen,

Fig. 35.



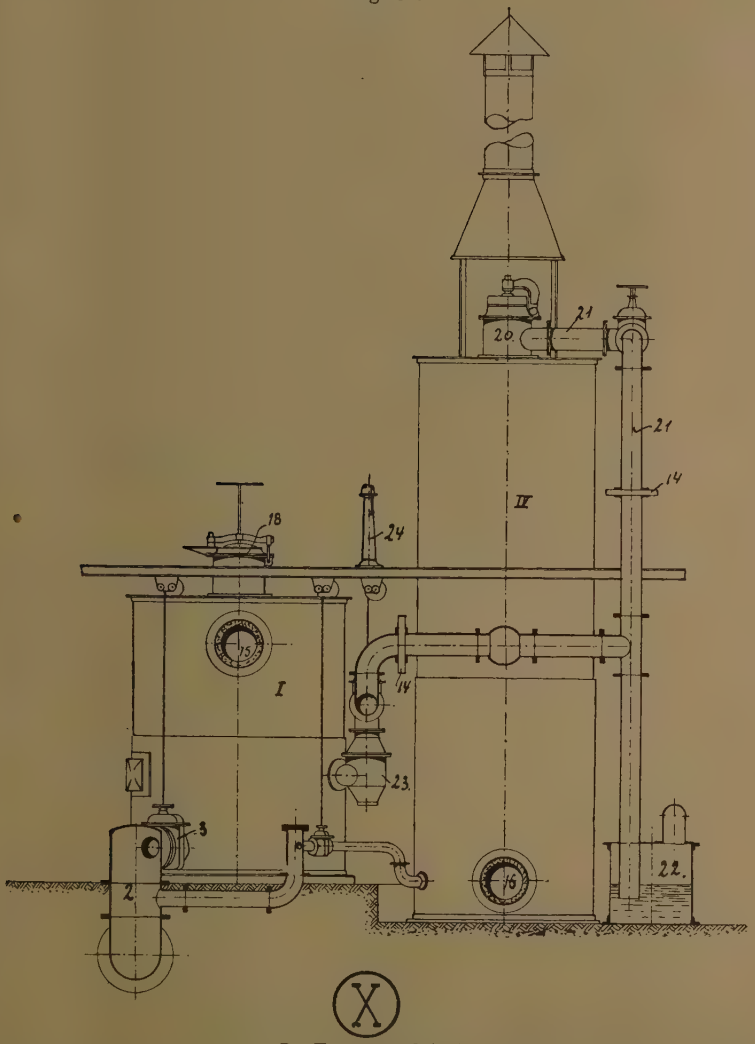
(Aus Compt. rend. de la société technique du gaz en France.)

wo das Mineralöl außergewöhnlich billig ist. Das Patent auf das Dellwik-Verfahren D.R.P. Nr. 105511 ist übrigens im Sommer 1907 für nichtig erklärt und damit das Verfahren freigegeben worden.

Als neueste Erscheinung auf dem Gebiet der Wassergasprozesse ist schließlich noch das Verfahren von Kramers und Aarts zu besprechen, dessen Verwertung die Aktiengesellschaft zur Aus-

beutung der Wassergaspatente Dr. Kramers & Aarts in Amsterdam übernommen hat. Der ihm zu Grunde liegende Leit-

Fig. 36.

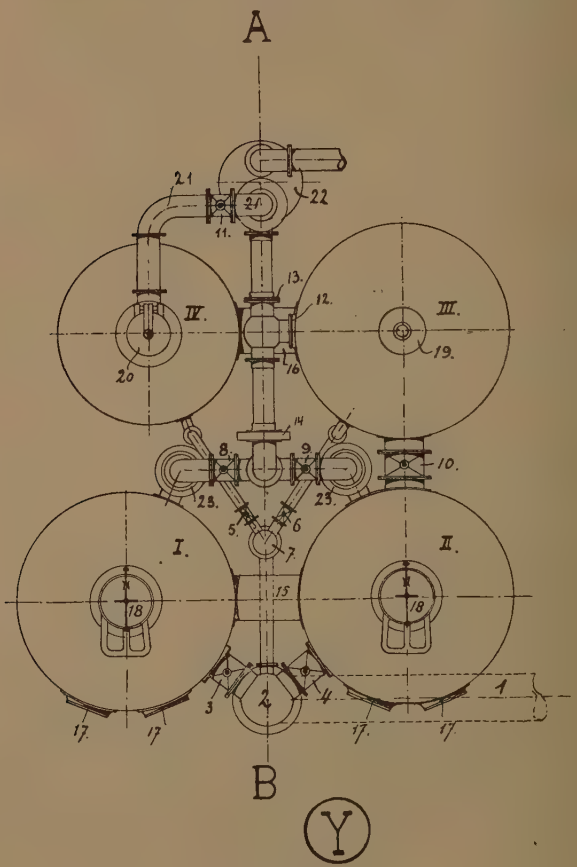


Dr. Kramers und Aarts.

gedanke besteht in der Vereinigung der Vorzüge einer niedrigen Brennstoffschicht während des Heißblasens mit denen einer hohen

während des Gasmachens, verbunden mit möglichster Ausnutzung der beim Blasen entstehenden Abhitze. Die Erfinder gehen dabei von der Ansicht aus, daß bei niedriger Brennstoffschicht einerseits, selbst mittels hoher Windgeschwindigkeit, die Reduktion von Kohlendioxyd beim Blasen nicht ganz zu vermeiden sei, andrerseits beim Gasen der

Fig. 37.



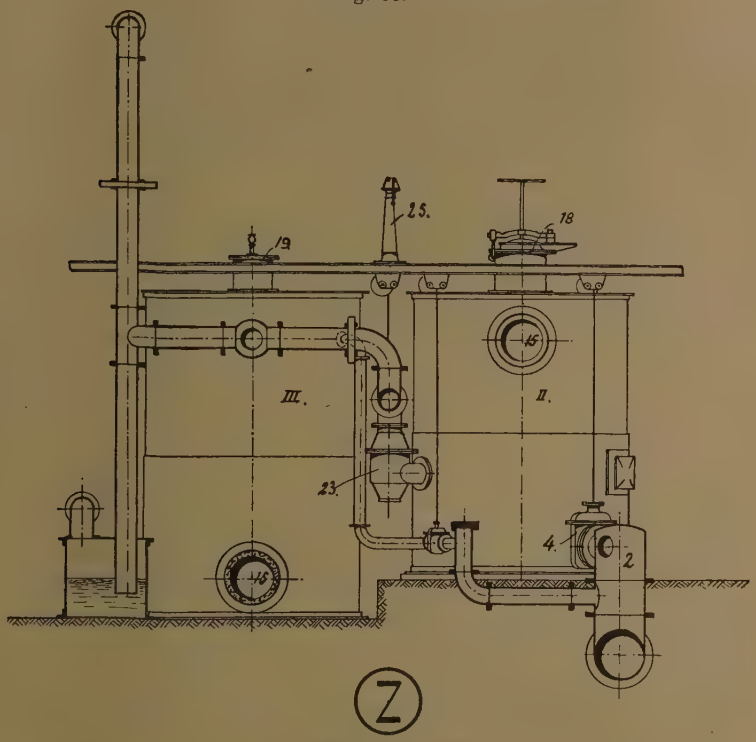
Dr. Kramers und Aarts.

Kontakt von Dampf und Brennstoff nicht lange genug dauere, um die Gesamtmenge des Dampfs zu zersetzen. Infolgedessen trete beim Blasen ein Wärmeverlust durch Entweichen von Kohlenoxyd in den Kamin ein, und beim Gasen passiere unzersetzter Wasserdampf das

Feuer, der sich erhitze und dadurch einen Wärmeverlust verursache. Diese Uebelstände sollen nun durch Anwendung zweier Generatoren mit niedriger Brennstoffschicht und zweier Ueberhitzer vermieden werden, deren Wirkung noch durch einen Unterwindvorwärmer verstärkt wird.

Die Apparatenanordnung, in Fig. 35 schematisch dargestellt, ist so gewählt, daß die Generatoren nebst ihren Ueberhitzern entweder

Fig. 38.



Dr. Kramers und Aarts.

nebeneinander oder hintereinander geschaltet werden können, was durch entsprechende Stellung der Ventile und Schieber geschieht.

Beim Heißblasen schaltet man sie nebeneinander und führt durch die Mittelleitung erhitzten Unterwind (der Vorwärmer ist in der Figur weggelassen), sowohl unter die Roste beider Generatoren, wie auch unten in beide Ueberhitzer ein. Die Generatorbeschickung gerät durch

die bei SII stattfindende Verbrennung des Luftsauerstoffs zu Kohlendioxyd in Weißglut, bei SIII findet eine teilweise Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd statt und dieses verbrennt in den Ueberhitzern bei SIV mit der Sekundärluft wieder zu Kohlendioxyd und gibt dabei seine Wärme an das Gitterwerk der Ueberhitzer ab, um nun zum Windvorwärmer und in den Kamin zu entweichen. Nach 45 Sekunden dauerndem Blasen ist die zum Gasmachen erforderliche Temperatur erreicht.

Durch Umstellen der Schieber werden die Generatoren und Ueberhitzer hintereinander geschaltet und unter den Rost eines Generators, z. B. des rechts im Bilde befindlichen, sowie in die Ueberhitzer Dampf eingeblasen. Dieser zerfällt bei PI nach: $2H_2O = 2H_2 + O_2$, bei PII wird der Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbrannt und bei PIII geht des letzteren Reduktion zu Kohlenoxyd vor sich. In den Ueberhitzer tritt also Wassergas neben unzersetztem Wasserdampf und nicht reduziertem Kohlendioxyd ein. Es vermischt sich hier mit weiteren Wasserdampfmengen, dabei geht bei PV die Reaktion $H_2O + CO = H_2 + CO_2$ vor sich, und die Ueberhitzer kühlen sich dadurch ab. Endlich durchstreicht das nunmehr entstandene Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd noch die weißglühende Brennstoffschicht des zweiten Generators und hier wird bei PIII das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert, sowie Reste unzersetzten Wasserdampfs in Wassergas verwandelt.

Im Gegensatz zu den anderen Wassergasverfahren wird bei diesen nicht nur nach je fünf Touren, sondern jedesmal die Richtung des Dampfstromes gewechselt, indem man den Dampf einmal in den einen und einmal in den anderen Generator, aber jedesmal unter den Rost einführt.

Mit der beschriebenen Apparatur läßt sich nach Ansicht der Erfinder nur blaues Wassergas darstellen, das nachher noch zu karburieren ist. Die Gesellschaft bringt daher in neuester Zeit (1907) ein abgeändertes Verfahren heraus, mittels dessen nach Belieben blaues oder ölkarburiertes Wassergas erzeugt werden kann. Für dieses Verfahren ist charakteristisch, daß man sowohl mit der Windvorwärmung, wie auch mit der Ausnützung der Ueberhitzer bei der Wassergaserzeugung gebrochen und lediglich die Anwendung der beiden Generatoren in Parallel- bezw. Folgeschaltung beibehalten hat.

In den Figuren 36, 37 und 38 ist die Apparatur wiedergegeben, wobei die eingeschriebenen Zahlen folgendes bedeuten:

I u. II Generatoren.

III Karburator.

IV Ueberhitzer.
1 Hauptwindleitung.
2 Windverteilung.
3 u. 4 Primärluftventile.
5 Tertiärluftventil.
6 Sekundärluftventil.
7 Windverteilung.
8 u. 9 Gasventile.
10 Verbindungsventil zwischen Generator und Karburator.
11 Absperrventil des Ueberhitzers.
12 u. 13 Blindflanschen.
14 Expansionen.
15 Verbindung zwischen beiden Generatoren.
16 Verbindung zwischen Karburator und Ueberhitzer.
17 Schlackentüren.
18 Fülltrichter.
19 Karburieröleinlaß.
20 Mit Klappe verschließbarer Auslaß für die Abgase.
21 Auslaß für karburiertes Wassergas.
22 Wasserverschlußtopf.
23 Aschenfang.
24 Bewegungsmechanismus für die Gasventile 8 und 9.
25 Bewegungsmechanismus für das Durchgangsventil 10 und die Luftventile 3, 4, 5 und 6.

Bei der Blauwassergasbereitung sind Blindflansch 12 und Ventil 11 geschlossen, Blindflansch 13 geöffnet. Der Unterwind gelangt durch die Leitungen 1, 2 und die Ventile 3, 4 unter die Roste beider Generatoren und verbrennt, die Beschickung erhitzend. Die Abgase des Generators I treten durch 15 nach Generator II über, gelangen mit dessen Abgasen vereint durch 10 in den Karburator, aus diesem durch 16 in den Ueberhitzer und entweichen bei 20 in den Kamin. Ist die Beschickung heiß genug, so werden die Unterwindventile 3, 4 und die Verbindung 10 geschlossen, eines der Gasventile 8, 9 geöffnet und in den anderen Generator Dampf eingeblasen. Dieser durchzieht nacheinander beide Generatoren und wird in Wassergas verwandelt, durch die Mittelleitung nach 22 geführt. Karburator und Ueberhitzer dienen hierbei also nur als Rauchgaskanal.

Bei der Erzeugung ölkarburierten Gases sind 11 und 12 dauernd offen, 13 dagegen geschlossen. Die Blaseperiode unterscheidet sich von der vorbeschriebenen nur dadurch, daß zur Verbrennung des

Kohlenoxyds Luft durch 5 und 6 in Karburator und Ueberhitzer eintritt, wodurch deren Gitterwerk auf die zur Oelzersetzung erforderliche Temperatur gebracht wird. Beim Gasen gelangt das fertige Wassergas durch 23, 8 oder 9 und 13 in den Karburator, aus diesem durch 16 in den Ueberhitzer und durch 21 und 11 nach dem Wassertopf. Auf seinem Wege wird es durch das bei 19 eingeführte Oel karburiert, dessen Zersetzung unter den gleichen Bedingungen wie beim Verfahren von Lowe, d. h. nach dem Doppelüberhitzersystem erfolgt.

Ueber den Effekt des Wassergasverfahrens von Kramers und Aarts liegen mehrere Untersuchungen vor. So erzielten (nach Steger) Bakhuis-Roozeboom und Blom in der Anlage zu Dongen aus einer Steinkohle mit 83,5 % C. 2,6 cbm Gas für 1 kg mit 2720 Wärmeeinheiten oberem Heizwert, was 3,18 cbm für 1 kg Kohlenstoff entspricht. Payet gewann in der Anlage zu Zevenbergen aus Koks mit 92 % C. 2,485 cbm Wassergas von 2765 Wärmeeinheiten, entsprechend 2,7 cbm für 1 kg Kohlenstoff und ermittelte als Zusammensetzung des Wassergases:

	I	II	III
Kohlendioxyd	3,4	3,4	3,8
Sauerstoff	0,1	0,0	0,0
Kohlenoxyd	43,0	42,9	42,7
Wasserstoff	46,7	48,8	49,3
Stickstoff	6,8	4,9	4,2

Diese Zahlen wurden jedoch mit Anlagen der erstbeschriebenen Art erhalten. Ueber die Apparatur zur Erzeugung ölkarburierten Gases liegen noch keine Daten vor.

Auf Grund der Resultate garantiert die Gesellschaft eine Ausbeute von 2,25 bis 2,50 cbm Wassergas von 2600 Wärmeeinheiten für 1 kg Kohlenstoff aus Koks bei einem Dampfverbrauch von 65 kg für 100 cbm Gas. Bis heute sind 11 Apparate nach Kramers und Aarts mit einer Gesamttagesproduktion von 88800 cbm errichtet worden, von denen 9 auf Holland und je einer auf Spanien und England entfallen.

Das blaue und karburierte Wassergas hat sich seiner großen Giftigkeit und seiner vom Steinkohlengas abweichenden Verbrennungsluftverhältnisse wegen als alleiniges Heiz- und Leuchtmaterial keinen Eingang in die deutsche Gasindustrie zu verschaffen gewußt. Zwar fand es in Osterfeld i. W. eine Zeitlang Verwendung zur Erzeugung von Wassergasglühlicht, und Privatgesellschaften bedienen sich seiner

heute noch verschiedentlich zum gleichen Zweck, derartige Vorkommen sind jedoch nur von örtlicher Bedeutung.

Die Gasindustrie macht von dem Wassergas lediglich als Zusatz zum Leuchtgas Gebrauch, welche bedeutende Rolle das Wassergas dabei aber dennoch spielt, geht aus den Gründen hervor, die Leybold 1898 für seine Verwendung anführte, nämlich:

1. Die Anlagekosten sind wesentlich geringer als bei Steinkohlengas und betragen etwa ein Fünftel derjenigen einer Gasanstalt von gleicher Größe. Dementsprechend fallen auch Amortisation und Verzinsung niedriger aus.

2. Der Bedarf an Grundfläche ist gleich einem Drittel des einer Steinkohlengasanstalt.

3. Der Gaskoks erlangt, in Leuchtgas verwandelt, einen höheren Preis, als wenn er zu Heizzwecken verkauft wird. Setzt man dem Leuchtgas 75 % karburiertes Wassergas zu, so bleibt kein Koks zum Verkauf mehr übrig. Durch die Verwendung eines Teils des erzeugten Koks zur Wassergasproduktion verringert sich der Raumbedarf für den Koks und das anzukaufende Kohlequantum, mithin auch der Raumbedarf für letzteres.

4. Nebenprodukte fehlen beim Wassergas, und dies macht eine systematische Waschung des Gases überflüssig. Etwaiger Oelgasteer wird dem Kohlenteer beigemischt oder unter den Dampfkesseln verbrannt.

5. Schwefelverbindungen sind in nur sehr geringer Menge im Wassergas enthalten. Die Eisenreinigung braucht daher nicht so groß wie bei Kohlengas zu sein. Auch läßt sich ein hoher Schwefelgehalt des Kohlengases durch Wassergaszusatz herabdrücken.

6. Die Eigenleuchtkraft des Mischgases läßt sich in wenigen Minuten nach Belieben ändern.

7. Die Inbetriebsetzung der Wassergasanlage erfordert ca. 4 Stunden gegen 2 bis 4 Tage bei Retortenöfen. Verwendet man glühenden Koks, so braucht man nur 3 Stunden. Ueber Nacht, sogar 36 Stunden lang, kann der Generator still gesetzt und darauf durch $^3/_4$stündiges Blasen wieder betriebsfertig gemacht werden.

8. Zur Bedienung einer Wassergasanlage sind nur sehr wenig Leute nötig und die Arbeit ist so leicht, daß sie eventuell von jungen Burschen verrichtet werden kann. Ein Mann kann ein bis zwei Generatoren dauernd versehen und damit 20000 bis 40000 cbm Gas erzeugen. In Belfast stellen 24 Mann täglich 170000 cbm Wasser-

gas her, während für die gleiche Menge Kohlengas vorher 340 Mann erforderlich waren.

Dies ist wahrlich eine eindrucksvolle Reihe von Vorzügen, der als einziger Nachteil die große Giftigkeit des Wassergases gegenübersteht. Von letzterer wird man daher vor allem die Bemessung des Zusatzes abhängig machen. Leybold berechnet den Kohlenoxydgehalt des Mischgases wie folgt:

Leuchtgas mit 9 % CO	Karb. Wassergas mit 28 % CO	CO-Gehalt der Mischung in %	Dgl. Mischung mit karb. Wassergas von 33 % CO
100	—	9	—
95	5	10	10,2
90	10	11	11,4
85	15	12	12,6
80	20	13	13,8
75	25	14	15,0
70	30	15	16,2

Im allgemeinen wird man ein Mischgas mit maximal 20% Wassergas anwenden, wie auch die Mitteilungen von Hipper, Haymann u. a. aus dem praktischen Betriebe mit öl- und benzolkarburiertem Wassergas beweisen. Leybold meint übrigens, daß er keine Bedenken tragen würde, im Falle der Not auch viel größere Mengen dem Leuchtgas zuzusetzen, und dem kann man beipflichten, denn die Gefahren und Schäden des Versagens der Beleuchtung sind weit größer als die Vergiftungsgefahr, welche doch zumeist nur einzelne Personen betrifft. Doch weist Leybold noch besonders darauf hin, daß man beim Entleeren der Reiniger durch längeres Lüften der Giftigkeit des Mischgases Rechnung tragen muß.

Der Ort der Zumischung zum Leuchtgas ist bei ölkarburiertem Wassergas ziemlich gleichgültig, doch pflegt man es meist vor den Waschern oder wenigstens vor den Reinigern einzuführen, um für die Waschung und Reinigung keine besonderen Apparate bauen zu müssen. Auch bei Verwendung benzolkarburierten Gases geht man gewöhnlich in dieser Weise vor, karburiert aber häufig nicht das Wassergas, sondern erst das fertige Mischgas. Um dabei an Benzol zu sparen, leitet man auch oft, z. B. in Erfurt, das Wassergas in die Vorlage der Oefen ein, damit es aus dem warmen Teer schwere Kohlenwasserstoffe aufnehmen kann. Schließlich existiert noch eine besondere Methode des Einleitens, das Autokarburationsverfahren,

welches eine nachträgliche Anreicherung des Mischgases mit Benzol ganz oder doch zum größten Teil überflüssig machen soll. Ihm wollen wir eine etwas eingehendere Besprechung widmen.

In einem Vortrag vor dem Incorporated Gas Institute im Jahre 1900 und in einem zweiten vor dem Internationalen Ingenieur-Kongreß zu Glasgow 1901 sprach Vivian B. Lewes über die Anwendung von Wassergas bei der Destillation der Steinkohlen und führte dabei u. a. etwa folgendes aus:

Die Teerbildung bei der Steinkohlendestillation rührt teils von den direkt entstehenden, kondensierbaren Kohlenwasserstoffdämpfen her, teils ist sie durch die Zersetzung des Rohgases im oberen Retortenraum bedingt. Die strahlende Wärme wirkt hier derart auf die Kohlenwasserstoffdämpfe ein, daß manche wertvolle Lichtgeber des Gases in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff zerfallen.

Infolgedessen bleiben die in der Nähe der Steigrohrmündung entwickelten Gase und Dämpfe, welche ein nur kurzes Stück glühender Retortenwand bestreichen und von den weiter rückwärts entstehenden Gasen schnell aus der Retorte verdrängt werden, unverändert, während das Gas aus dem hinteren Teil der Retorte in ausgiebigem Maße der hohen Temperatur unterliegt und zersetzt wird, daher kaum einigen Leuchtwert besitzt und viel Naphtalin enthält, das sich im Teer und in den Rohrleitungen findet.

Alle meine Experimente, die ich (Lewes) in den letzten 20 Jahren über die pyrogenen analytischen und synthetischen Reaktionen der Kohlenwasserstoffe angestellt, haben ergeben, daß die Verdünnung der Gase diesen Zerfall in wunderbarer Weise verhindert. Daher habe ich vorgeschlagen, während der Destillation einen Wassergasstrom zur Verdünnung und Verdrängung der Gase durch die Retorte zu leiten, was infolge der Verhütung des sekundären Zerfalls von Kohlenwasserstoffen Aussicht auf Steigerung der pro Tonne vergaster Kohle erreichbaren Wertzahl bietet.

Seine ersten Versuche in größerem Maßstabe führte Lewes auf dem Gaswerk der Crystal Palace District Company aus und fand dabei unter Verwendung wagerechter Retorten:

Zusatz an Wassergas für 100 cbm Kohlengas	Wertzahl pro Tonne Kohle	Zunahme der Wertzahl in %
28,8 cbm	39 365	5,5
35,2 „	40 579	8,8
41,1 „	45 733	22,6
55,7 „	45 171	21,1

und bei schrägen Retorten:

Zusatz an Wassergas für 100 cbm Kohlengas	Wertzahl pro Tonne Kohle	Zunahme der Wertzahl in %
21,9	42 167	14,6
25,5	42 900	16,6
27,8	46 387	26,0
37,6	45 930	24,8
40,1	49 035	33,2
42,0	48 228	31,0
45,6	45 404	23,4

(Unter „Wertzahl" ist dabei das Produkt aus Leuchtkraft und Gasausbeute, dividiert durch den Gasverbrauch des Photometrierbrenners zu verstehen.)

Die übrigen Produkte der Destillation wurden in Menge und Qualität durch das Wassergas nicht beeinflußt, ebensowenig machte sich eine Wirkung auf den Ofengang, d. h. den Verbrauch an Unterfeuerung geltend.

Lewes' Verfahren, das später den Namen „Autokarburationsverfahren" erhielt, gipfelte also in der Vergasung der Steinkohle im Wassergasstrom zum Zwecke der Wertzahlsteigerung. Die Wertzahl stieg mit steigendem Wassergaszusatz, erreichte bei 40 cbm Wassergas für 100 cbm Kohlengas ihr Maximum und begann darauf zu fallen. Lewes wollte das Verhältnis der Wassergaszuströmung zur Kohlengasentwicklung zwar geregelt wissen, glaubte aber, daß der erzielte Effekt hauptsächlich von der Kohlensorte abhängig sei, bei reichen Kohlen werde man auf Gewinne von 30 bis über 100 % rechnen können, während bei armen sich schlechtere als die von ihm (Lewes) ermittelten Zahlen ergeben würden. Er zeigte seinem eigenen Verfahren gegenüber einen beachtenswerten Skeptizismus, dem er vor der Versammlung englischer Gasfachmänner im Jahre 1903 folgendermaßen Worte verlieh:

„Wenn man ihn augenblicklich fragen würde, was er von seinem eigenen Verfahren halte, so könne er nur erwidern, er habe nicht die geringste Ahnung. Jedoch zu behaupten, daß es jetzt zwei Konkurrenten auf dem Markt gebe — einerseits das vielleicht ausführbare Lewes-Verfahren, andrerseits das karburierte Wassergas — sei einfach Unsinn; man habe Zahlen über einen Betrieb von 10 Jahren mit karburiertem Wassergas und wisse ganz genau Bescheid darüber.

Von dem neuen Verfahren wisse man jedoch gar nichts, es könne ganz schlecht sein."

Dennoch meldete er das Verfahren in Deutschland zum Patent an und erhielt das D.R.P. Nr. 130112 mit dem Anspruch:

Bei dem Verfahren zur Durchleitung von Wassergas u. dergl. durch Leuchtgasretorten die Regelung der eingeführten Wassergasmenge in der Weise, daß während der Erzeugung der Leuchtgasanteile, die sonst durch die Retortenhitze bei längerem Verweilen zu Naphtalin u. dergl. umgebildet werden, eine genügende Verdünnung und Beschleunigung der Abströmung erzielt wird.

Das Durchleiten des Wassergases konnte an sich nicht geschützt werden, weil der ihm zu Grunde liegende Gedanke schon 1865 von Knapp und 1875 von Aitken und Young im E.P. Nr. 2725, sowie später im D.R.P. Nr. 1070 ausgesprochen worden war.

Die von Lewes erzielten überraschend günstigen Resultate verfehlten natürlich ihren Eindruck auf die Fachwelt nicht, zumal das fragliche Patent sehr bald von der Deutschen Wassergas-Beleuchtungs-Gesellschaft, der Inhaberin der Dellwik-Fleischer Patente, angekauft wurde, deren Chefingenieur Dicke fabelhaft niedrige Gestehungskosten für das Autokarburationsmischgas errechnete und bekannt gab. Das Verfahren wurde schon 1902 versuchsweise von einigen deutschen Gaswerken eingeführt, von denen sich Remscheid und Güstrow sehr enthusiastisch darüber äußerten, ohne jedoch einen Beweis für die Oekonomie zu erbringen. Erst Croissant (Ludwigshafen) wandte sich der letzteren Frage zu und zog dabei, anstatt Lewes' Wertzahl, den Heizwert des Gases in Rechnung, er fand ebenfalls eine Steigerung der Ausbeute in jeder Beziehung. Auf Grund der Resultate seiner in Frankfurt angestellten Versuche zog er folgende Schlüsse:

1. Der Wassergaszusatz muß möglichst sofort nach Beschickung der Retorte erfolgen und darf über eine gewisse Zeit hinaus nicht ausgedehnt werden. Diese Zeit wird für jede Kohle noch besonders durch Versuche bestimmt werden müssen.

2. Für jede Kohlenart scheint eine einzige bestimmte Zusatzmenge auf die Erhaltung der Kohlenwasserstoffe am günstigsten zu wirken; dieselbe dürfte zwischen 40 und 50 cbm Wassergas zu 100 cbm Kohlengas liegen.

3. Der Gewinn an Kohlenwasserstoffen scheint sich mit der wachsenden Ofentemperatur zu steigern.

4. Wenn man, wie es den Anschein hat, höhere Ofentemperaturen

zulassen kann als beim reinen Kohlengasbetrieb, so wird bei dem guten Effekt des Verfahrens der geringe Mehrverbrauch an Brennmaterial im Generator durch die höhere Heizwertausbeute weit überboten, aber auch bei normalen Temperaturen erscheint der Effekt bei Verwendung guter Kohlen ein guter.

5. Mit der Güte der Gaskohle wird sich der Nutzeffekt des Verfahrens steigern; denn mit guten englischen und westfälischen Kohlen wurden ca. 13 bis 15 % an Heizwert gewonnen, mit schlechten Kohlen nur mehr 5 bis 8 %, eine Erscheinung, die nach der heutigen Auffassung des Einflusses der Wassergaszufuhr vorauszusehen war.

6. Bei einem Wassergaszusatze von 55 cbm auf 100 cbm Leuchtgas treten bei den heutigen Einrichtungen zur Gasverwendung (Kocher, Motoren etc.) Störungen auf.

7. Bei 40 bis 50 cbm Wassergaszusatz genügt die Zugabe von 40 bis 50 g Benzol zum Kubikmeter Wassergas, um ein Gas zu erzielen, das nur einen um ca. 100 bis 150 Kalorien geringeren Heizwert besitzt, als das heutige Kohlengas.

Sorgfältigere Versuche als Croissant stellten Kobbert und Wolffram in Königsberg an, die ebenfalls den Heizwert als maßgebend ansahen, dabei aber auch Gasanalysen in großer Zahl ausführten und diese mit den von ihnen berechneten verglichen. Sie fanden im autokarburierten Gas etwas mehr Methan, als der Berechnung entsprach, dagegen war die Summe von Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff kleiner als berechnet. Ferner ergab die Zusammensetzung des Mischgases, daß in der Retorte Umsetzungen zwischen dem Wasserdampf des Wassergases, Kohlenoxyd und Kohlenstoff, sowie zwischen letzterem und Kohlendioxyd stattfanden, was auch durch den Mehrverbrauch an Unterfeuerung bestätigt wurde.

Ueber das Autokarburationsverfahren äußerten die Verfasser schließlich:

1. Das nach D.R.P. Nr. 130112 patentierte Verfahren kann ohne grundsätzliche dauernde Aenderung der Gasverbrauchsapparate nur bis zu einem Wassergasgehalt von etwa 30 % im Mischgas praktisch verwendet werden.

2. Ein Wärmegewinn im Sinne des Patents kann unter den zu 1. gegebenen Verhältnissen nicht festgestellt werden. Erst bei Mischungsverhältnissen über 30 % erscheint allenfalls der Patentanspruch berechtigt. Die Frage, ob 50 cbm Wassergas mittels Autokarburierung in 100 cbm Kohlengas eingeleitet 150 cbm Mischgas

ergeben, muß nach den Königsberger Versuchen mit englischer Kohle verneint werden.

Hiernach erschien das Verfahren also nicht mehr in dem rosigen Licht der ersten Versuche, es wurde dadurch weder Wärme noch Gas gewonnen; die widersprechenden Ergebnisse in Bezug auf letzteren Punkt führten die Verfasser auf Vergasung der Graphitansätze in der Retorte durch den Wasserdampf des Wassergases zurück. Letzteres deckt sich übrigens mit den in Güstrow gemachten Erfahrungen, denn dort hob man rühmend hervor, daß bei der Autokarburation die Graphitansätze verzehrt würden.

Bald nach Bekanntgabe der Königsberger Versuche teilten Albrecht und Boyer Resultate mit, die auf dem Gaswerk St. Gallen erzielt waren und allen bisher veröffentlichten widersprachen. Nicht nur, daß sie keinen Gewinn durch die Autokarburation feststellen konnten, sie fanden gar Verluste und zwar sowohl hinsichtlich des Heizwerts, wie auch der Gasausbeute. Für den Gesamtheizwert beliefen sich diese Verluste auf 3,2 bezw. 9,0 % und für die Gasausbeute auf 3,8 bezw. 6,5 %. Der Leuchtwert, dessen Steigen Lewes so besonders hervorhob, war gar um 26 % gesunken. Im Gegensatz zu Lewes, der keine Veränderung des Teers wahrnahm, fanden die Verfasser, daß der Teer beim Autokarburierprozeß dick, grauschwarz und matt geworden war. Kurz, die Versuche ergaben als Gesamtresultat, „daß durch das Ueberleiten von kaltem Wassergas über entgasende Kohlen nicht nur kein Gewinn erzielt wird, sondern sogar beträchtliche Verluste festzustellen sind gegenüber einer Mischung von kaltem Wassergas mit kaltem Steinkohlengas, also gerade das Gegenteil von dem erreicht wird, was die Karburation von Wassergas so außerordentlich vorteilhaft macht."

Dieses scharfe Urteil verfehlte natürlich nicht, eine Polemik wachzurufen, die um so erbitterter war, als die letztgenannten Untersuchungen durch die Firma Julius Pintsch, die Konkurrenz der Deutschen Wassergas-Beleuchtungs-Gesellschaft, veranlaßt worden waren. Sie fanden jedoch zum größten Teil ihre Bestätigung durch eine sehr umfassende Experimentalarbeit Browns (Nottingham), die in jeder Beziehung als vorbildlich für derartige Untersuchungen anzusehen ist.

Brown studierte nicht nur das Autokarburationsverfahren, sondern die Darstellung des Mischgases im allgemeinen und unterwarf vier verschiedene Kohlen folgenden Prozessen:

1. Vergasung der Kohle für sich mit Tauchung.
2. Dasselbe ohne Tauchung.
3. Vergasung der Kohle unter Einleiten von Wassergas in die Vorlage mit Tauchung.
4. Dasselbe ohne Tauchung.
5. Vergasen der Kohle nach dem Autokarburationsverfahren mit Tauchung.
6. Dasselbe ohne Tauchung.

Es würde keinen Zweck haben, das allerdings sehr interessante, aber außerordentlich umfangreiche Zahlenmaterial Browns hier auch nur auszugsweise wiederzugeben, ich will mich vielmehr lediglich auf die Endresultate beschränken:

Führt man bei der Kohlenvergasung Wassergas in die Vorlage ein, so sinkt die Gasausbeute, dagegen steigt die Wärmeausbeute wahrscheinlich infolge Vermehrung der schweren Kohlenwasserstoffe. Die Teerausbeute scheint zuzunehmen.

Durch die Autokarburation sinkt die Gasausbeute und die Ausbeute an Wärmeeinheiten in den meisten Fällen, es ist daher vorteilhafter, das Wassergas in die Vorlage einzuleiten anstatt in die Retorten.

Ueber die Zweckmäßigkeit der Tauchung, des Flüssigkeitsabschlusses der Tauchrohre in der Vorlage, ergaben sich keine einheitlichen Anhaltspunkte.

Brown führte schließlich die Autokarburation noch mit heißem Wassergas aus, erzielte jedoch auch dadurch keinen Gewinn.

Das Autokarburationsverfahren hat mithin durchaus nicht gehalten, was man sich anfangs davon versprach und seine Anwendung kann als zwecklos angesehen werden. Mittlerweile ist übrigens das darauf erteilte Patent für nichtig erklärt worden, doch geschah dies lediglich aus patentrechtlichen Gründen, nicht etwa des mangelnden Effektes halber. Waren die Hoffnungen, welche das Verfahren weckte, auch nur trügerisch, so hat es doch den Vorteil gehabt, eine Anzahl interessanter Arbeiten zu veranlassen und durch sie zu zeigen, wie vorsichtig und sorgfältig derartige Untersuchungen ausgeführt werden müssen, bevor man aus ihnen endgültige Schlüsse ziehen kann.

Kurze Zeit vor dem Bekanntwerden des Patents von Lewes hat Besemfelder in dem D.R.P. Nr. 115070 ein Verfahren veröffentlicht, welches neben vielen anderen Zielen auch das der Autokarburation, wenn auch nicht klar ausgesprochen, anstrebt. Sein Hauptanspruch lautet:

Verfahren der ununterbrochenen Vergasung kontinuierlich zugeführten, kohlehaltigen Materials zur selbsttätigen Erzeugung eines kontinuierlichen Mischgasstromes von stets gleichmäßiger Zusammensetzung für Beleuchtungs-, Heizungs- und Krafterzeugungszwecke unter Benützung der transportierten Wärme des Wassergases von der Vergasung des entgasten glühenden Materials zur kontinuierlichen Beheizung des zu entgasenden Materials im Innern des Entgasers und der Wärme des Abgases (Generatorgases), der Aufblaseperiode zur kontinuierlichen Außenheizung des Entgasers, gekennzeichnet durch die Verbindung einer bestimmten Anzahl Wassergasgeneratoren irgend welcher Art mit einem einzigen für sämtliche Wassergaserzeuger des Systems gemeinsamen, selbsttätig genügend entgastes, glühendes Material in ununterbrochenem Strom liefernden, kontinuierlich mit frischem Material selbsttätig beschickten Entgasers vermittels einer selbsttätigen Verteilungsvorrichtung, welche das entgaste, glühende Material unaufhörlich auf die zugehörigen im Gasen begriffenen Vergaser verteilt und den oder die warmblasenden Generatoren von der Materialzuführung und der Innenheizung des gemeinschaftlichen Entgasers ausschließt.

Beim vorsichtigen Entwirren dieses bandwurmartigen Satzes ergibt sich, daß der Erfinder durch sein Verfahren folgende Probleme lösen will:

1. Ununterbrochene Beschickung und Entleerung von Leuchtgasretorten.

2. Ununterbrochene Erzeugung eines stets gleich zusammengesetzten Mischgasstromes.

3. Vollständige Umsetzung der Kohle in wertvolles Leuchtgas.

4. Ausnützung der beim Blasen aus dem Generator fortgeführten Wärme.

5. Ausnützung der vom Wassergas aus dem Generator fortgeführten Wärme.

Hierzu kommt noch nach einer Abhandlung Besemfelders:

6. Vergasung des Steinkohlenteers.

7. Erhöhung der Ausbeute an nutzbaren Stickstoffverbindungen.

Die Erfüllung dieser Aufgaben soll durch eine Verbindung der Wassergas- mit der Leuchtgaserzeugung erreicht werden, bei welcher die gewöhnlich im Wassergasprozeß verloren gehende Wärme zum Entgasen der Kohle dient.

Zur Berechnung der Wärmeverluste des Wassergasprozesses zieht Besemfelder das Dellwik-Fleischer-Verfahren als Beispiel heran.

Dieses ergibt für 1 kg Koks 2 cbm Wassergas von der Zusammensetzung:

Kohlenoxyd . .	39,96	Volumprozent
Methan	0,55	„
Kohlendioxyd .	4,85	„
Wasserstoff . .	54,64	„

In 1 cbm sind also 243,2 g C enthalten. Es entfallen demnach für 1 kg Koks:

Auf Wassergas = 486,4 g C.
„ Abgas = 413,6 „ „

und an Abgas mit 18 % CO_2 werden 5959,3 g erhalten. Dies Abgas verläßt den Generator mit ca. 1000 ° und nimmt dabei an Eigenwärme 1408,4 Wärmeeinheiten mit, während mit den 2 cbm Wassergas 612,0 Wärmeeinheiten den Generator verlassen. Die Gesamtsumme der Wärmeverluste beträgt also für 1 kg Koks 2020,4 Wärmeeinheiten, was bei 90 % Kohlenstoff im Koks 27,783 % Verlust entspricht.

Nun verbraucht man zur Leuchtgaserzeugung im Mittel 14 % des Koksanfalls als Unterfeuerung, für 1 kg entgaster Kohle mithin 0,14 kg mit 90 % Kohlenstoff gleich 1018 Wärmeeinheiten.

Die Koksausbeute der in Deutschland verwendeten Gaskohlen beträgt durchschnittlich 65 %. Wie vorstehend gezeigt, führen beim Dellwik-Fleischer-Prozeß die entstehenden Gase für 1 kg Koks 2020 Wärmeeinheiten aus dem Generator fort. Wenn nun die Kohle mittels dieser Wärme erst entgast und dann ihr glühender Koks sofort vergast wird, stehen für die Entgasung für 1 kg Kohle zur Verfügung:

$$2020 \times 0{,}65 = 1313 \text{ Wärmeeinheiten,}$$

also 295 Wärmeeinheiten mehr, als im normalen Leuchtgasbetrieb verbraucht werden. Es ist demnach nur erforderlich, durch eine geeignete Apparatur die Ausnützung dieser Wärme zu ermöglichen. Eine solche Apparatur hat Besemfelder auch angegeben und in ihren Einzelheiten durch die D.R.P. Nr. 126729 und Nr. 145086 geschützt.

Zum Entgasen der Kohle verwendet er eine lange, schwach geneigte, rotierende Eisenretorte, oder mehrere übereinander liegende Eisenretorten mit Fördervorrichtung, die mit Heizhemd versehen und von den Abgasen der warmblasenden Generatoren umspült und geheizt werden. Weglänge und Schnelligkeit der Vorwärtsbewegung der Kohle sind so bemessen, daß ein fast entgaster Koks mit ungefähr 600 ° in das Verbindungselement zwischen Entgasung und Vergasung den Schüttturm, eingeführt wird. Dieser Turm ist mit entgegengesetzt geneigten, untereinanderliegenden Schüttebenen versehen

und innen feuerfest ausgekleidet. Die fast entgaste Kohle fällt oben ein, rutscht auf den Schüttebenen nach unten und gelangt von hier durch eine Verteilungsvorrichtung in die gasenden Generatoren. Das von letzteren erzeugte Wassergas tritt unten in den Schüttturm ein, erhitzt hier das fast entgaste Material auf ca. 1000° und durchstreicht, mit den Resten der Entgasung beladen, den oder die Eisenzylinder. In den Schüttturm tropft gleichzeitig Teer auf die fließende Kohle auf und wird mit dieser vergast, das Teergas mischt sich natürlich dem Wassergas bei und durchzieht mit ihm die Eisenretorten. In diesen wird die Kohle in Bewegung entgast, die dazu erforderliche Wärme liefert das Abgas der warmblasenden Generatoren durch Heizung der Retorten von außen, und das Wassergas der gasenden Generatoren, das mit der Kohle in direkte Berührung kommt, von innen.

Besemfelder erwartet, durch sein Verfahren ein Mischgas von ca. 3500 bis 4600 Wärmeeinheiten bei einer Ausnützung von 83,25% zu erzeugen, doch hat er sich bisher nur über den vermutlichen Wert seiner Erfindung geäußert, ohne irgend welche Betriebsresultate beibringen zu können, obgleich seine erste Veröffentlichung fast 7 Jahre zurückliegt. Blaß hat das Verfahren im Laboratorium geprüft und gefunden, daß zum Transport der erforderlichen Wärme das Doppelte des erzeugten Wassergases nötig sei, doch läßt er die Wärme der Blaseperiode, welche mehr als doppelt so groß ist wie die vom Wassergas transportierte, ganz unberücksichtigt. Nach meiner Ansicht stützen Blaß' Versuche die Erwartungen Besemfelders.

Was an dem Verfahren stört, ist die große Zahl der dadurch gelösten Probleme, wenn auch andrerseits Besemfelders Beweisführung besticht. Jedenfalls wäre die praktische Ausführung und die Bekanntgabe von Betriebsresultaten sehr wünschenswert.

III. Sonstige Verfahren.

Neben den im vorstehenden besprochenen Gaserzeugungsmethoden sind in der Berichtsperiode zahlreiche sonstige Vorschläge zur Verbesserung der Gasfabrikation gemacht worden, von denen einige der Vollständigkeit halber erwähnt werden müssen.

Zu diesen gehört in erster Linie der aus dem Anfang der Neunzigerjahre stammende Dinsmore-Prozeß, welcher die Beseitigung des Steinkohlenteers durch seine Ueberführung in nutzbares Gas bezweckte. Zur Ausführung dieses Prozesses wandte man einen gewöhnlichen Retortenofen an und ließ in diesem eine Retorte, die als „duct" bezeichnet wurde, leer. Das in den übrigen Retorten erzeugte

Rohgas wurde durch die leere Retorte geführt und darin überhitzt, wodurch die Teerdämpfe in wertvolles Gas umgesetzt werden sollten. Nach Carr, der sich viel mit der Ausbildung des Dinsmore-Prozesses beschäftigte, wurde durch das Verfahren die Gasausbeute um ca. 10 %, die Leuchtkraft um ca. 25 % gesteigert.

Watson Smith fand im Dinsmore-Gas 0,14 % Acetylen gegen 0,05 % im gewöhnlichen Leuchtgas und schrieb dies der anhaltenden Erhitzung des Gases im „duct" zu, durch welche die Olefine in Acetylen und Wasserstoff zerlegt würden. Er nahm auch an, daß die Paraffinkohlenwasserstoffe in Olefine und Wasserstoff zerfielen, und daß die Phenole in Grenzkohlenwasserstoffe übergingen.

Später änderte Dinsmore sein Verfahren ab, indem er nach D.R.P. Nr. 51141 Teer in die gasenden Retorten einführte und mit vergaste. Ellery vergaste Teer für sich in einer eisernen Schrägretorte und erzielte dabei aus 1000 kg Teer 450 cbm Gas von 15 Kerzen, 500 kg Koks und 7,25 kg Ammoniaksalz.

Durch Krämer wurde jedoch nachgewiesen, daß beim Dinsmore-Prozeß zwar mehr Gas erhalten werde, doch sei dies von geringer Qualität. Man erziele durch das Verfahren den gleichen Effekt wie durch heiße Kohlenvergasung und erhöhe die Naphtalin- und Dickteerbildung. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, das Verfahren einzubürgern, weil es sich im Dauerbetrieb stets als unbrauchbar erwies.

Später tauchte noch in dem D.R.P. Nr. 110968 von Klönne eine ähnliche Methode auf, die in der Ueberhitzung gereinigten Gases in glühenden Retorten bestand. Hierdurch sollten die schweren Kohlenwasserstoffe in leichte und Benzol zerlegt werden, wodurch der Patentnehmer eine stärkere Aufnahme des Naphtalins aus dem Teer, Erhöhung der Leuchtkraft, Volumenvermehrung und Vermeidung von Naphtalinverstopfungen erzielen wollte. Man hat jedoch nie etwas von der Anwendung dieser Methode gehört.

Nachdem die Vergasung des Teers zusammen mit der der Kohle sich als aussichtslos erwiesen hatte, versuchte man sie mit der Wassergaserzeugung zu vereinigen, wie das D.R.P. Nr. 111000 von Lewes zeigt. Nach diesem soll Wasserdampf mit Steinkohlenteer in Koksgeneratoren eingeblasen werden und dabei ein Gas mit 30 % Methan ergeben. Zur Karburierung wird dies Gas in feuchtem Zustande über Calciumkarbid geleitet. Lewes gibt an, daß gewöhnliches Blaugas mit 10 bis 20 % Acetylen nur wenig leuchte, erst der Methangehalt ermögliche die Erzeugung einer hellleuchtenden Flamme.

Es ist mir nicht bekannt, ob dieses aus dem Jahre 1900 stammende

Verfahren ausgebeutet worden ist, jedenfalls befindet sich in Truro (England) seit 1905 eine Wassergasanlage im Betrieb, bei welcher Teer neben Wasserdampf in den glühenden Koks eingeführt wird. Man verbraucht für 1 cbm sogenanntes Methan-Wasserstoffgas 0,16 l Teer und 0,45 kg Koks. Das Gas hat angeblich bei 3090 bis 3530 Wärmeeinheiten folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	58,7
Methan	10,0
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	1,3
Kohlenoxyd	20,0
Stickstoff, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff	10,0
	100,0

Die Analyse ist jedoch, wenigstens bezüglich des Methangehalts, recht unwahrscheinlich, denn selbst wenn sich die Gesamtmenge des Wasserstoffs im Teer (maximal 7 %) zu Methan umbilden würde, könnte man höchstens 6,5 % CH_4 erhalten, wofern man nicht eine Methansynthese annehmen will, zu der kein Grund vorliegt.

Nach einem Bericht aus dem Jahre 1907 soll der Methangehalt gar 19,2 % betragen bei dem gleichen Teerverbrauch wie oben, 0,16 l für 1 cbm; ferner schreibt man dem Methan-Wasserstoffgas eine sehr hohe Aufnahmefähigkeit für Benzol aus dem Teer beim Einleiten in die Ofenvorlage zu. In letzter Zeit hat die Besitzerin des Verfahrens, die Firma Biggs, Wall & Co., noch eine zweite Anlage in Swindon ausgeführt, die zur Erzeugung von Mischgas auf den Werken der Great Western Railway dient und für eine Methan-Wasserstoffgasproduktion von 8500 cbm täglich bestimmt ist. Sowohl in Truro wie in Swindon soll man sehr zufrieden mit dem Betrieb der Anlagen sein, und das ist ja auch möglich, dennoch muß man den Angaben bezüglich des Methangehalts so lange skeptisch gegenüberstehen, wie nicht einwandfreie Untersuchungsergebnisse von uninteressierter Seite vorliegen.

Wie Lewes durch Einspritzen von Teer in Generatoren Kohlenwasserstoffe erzeugen will, so empfiehlt Riepe im D.R.P. Nr. 141066, Spiritusdämpfe über glühende Kohlen zu führen, wobei ein Gemisch von Aethylen, Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd entstehen soll. Der Aethylengehalt wechselt je nach der Grädigkeit des Spiritus. Nach dem Zusatzpatent Nr. 146120 steht bei der ersten Methode zu befürchten, daß beim gleichzeitigen Einführen von Wasser und Alkohol der Sauerstoff des Wassers auf den Kohlenstoffgehalt des Alkohols unter Kohlenoxydbildung einwirkt und damit die Entstehung von Kohlenwasserstoffen hintanhält. Um dies zu vermeiden, sollen Wasser

und Alkohol abwechselnd in die glühende Generatorbeschickung eingeblasen werden. Das Verfahren mag die gewünschten Erfolge ergeben, doch wird ihm der Kostspieligkeit des Spiritus halber höchstens örtliche Bedeutung beigelegt werden können.

Das gleiche gilt auch von dem Verfahren von Pampe, das Gegenstand der D.R.P. Nr. 144371 und Nr. 149411 ist und die Zersetzung von Spiritus- und Petroleumdämpfen für sich resp. Spiritus- und Wasserdämpfen bei Gegenwart glühender Kohleschichten in einem eigens für diesen Zweck konstruierten Ofen betrifft.

Alle diese Vorschläge sind darauf gerichtet, einfache Kohlenwasserstoffe durch Zerfall komplizierterer organischer Verbindungen zu erzeugen, in neuerer Zeit hat man jedoch auch versucht, auf synthetischem Wege und zwar mit Hilfe der katalytischen Wirkung fein verteilter Metalle, Kohlenwasserstoffe herzustellen.

Diese Wirkung wird schon von Mond und Langer im D.R.P. Nr. 51572 erwähnt und dazu benützt, Leuchtgas o. dergl. von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen zu befreien und an deren Stelle Wasserstoff einzuführen. Sie dient hier aber zur Zerlegung und zur Beförderung der Oxydation. Die zu behandelnden Gase werden bei 350 bis 450° über metallisches Nickel oder Kobalt geleitet, das Kohlenoxyd zerfällt dann in Kohlenstoff und Kohlendioxyd, die Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff, und der auf dem Metall abgeschiedene Kohlenstoff läßt sich durch Wasserdampf ebenfalls bei 350 bis 450° in Kohlendioxyd unter Freiwerden von Wasserstoff überführen.

Die Anwendung der Katalyse zu Zwecken der Kondensation und Synthese verdanken wir den bemerkenswerten Arbeiten von Sabatier und Senderens. Durch diese wurde zunächst gezeigt, daß Gemische von Aethylen und Wasserstoff unter dem Einfluß frisch reduzierten Kobalts bei 100 bis 150° höhere gasförmige Paraffinkohlenwasserstoffe ergaben. Bei 300° traten auch flüssige Kohlenwasserstoffe auf, neben Methan, Aethan und unverändertem Aethylen. Eisen und Kupfer in gleicher Form zeigten eine viel schwächere Wirkung als Kobalt.

Spätere Versuche betrafen die Einwirkung fein verteilter Metalle auf Gemische von Kohlenoxyd resp. Kohlendioxyd und Wasserstoff und führten zu einer glatten Methansynthese, die exothermisch verlief. Es ergab sich dabei folgendes:

Leitet man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff über erhitztes, fein verteiltes Nickel, so bildet sich bei 250° Methan nach folgender Gleichung:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + 51{,}1 \text{ Kal.}$$

Bei einem Gemisch mit Kohlendioxyd verläuft die 300° erfordernde Reaktion nach:

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O + 41{,}2 \text{ Kal.}$$

Das Metall verändert sich dabei nur wenig und kann lange gebraucht werden. Reduziertes Kobalt verlangt höhere Temperaturen als Nickel. Eisen, Platin und Palladium zeigen unter 420° keine nennenswerte Methanbildung. Kupfer wirkt auf Kohlendioxyd und Wasserstoff unter Kohlenoxyd- und Wasserdampfbildung ein, Methan tritt dabei nicht auf.

Die wertvollen Untersuchungsresultate der beiden französischen Forscher veranlaßten Max Mayer in Gemeinschaft mit Henseling und Pott, die Arbeiten zu wiederholen, wobei sie die Reaktionen sämtlich bestätigt fanden. Die theoretisch nach den Gleichungen

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \text{ und } CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$$

verlaufende Reduktion ergab jedoch einen Mehrverbrauch an Wasserstoff gegenüber der Theorie, der auf die Reaktion des molekular abgeschiedenen Kohlenstoffs nach:

$$C + 2H_2 = CH_4$$

schließen ließ. Ein dahinzielender Versuch mit Nickel, das vorher durch Ueberleiten von Kohlenoxyd mit Kohlenstoff überzogen war, zeigte denn auch, daß sich die Gesamtmenge des Kohlenstoffs durch Wasserstoff in Methan überführen ließ.

Sabatier hat auf seine neue Methansynthese zwei französische Patente zur Erzeugung von Leucht- und Heizgas entnommen, die im Jahre 1905 veröffentlicht worden sind. Zur Darstellung eines Leuchtgases mit sehr hohem Heizwert verwendet er zwei eigenartig angeordnete, auf 1000° C. erhitzte Röhrensysteme, deren eines mit Eisenoxyd, das andere mit reduziertem Eisen beschickt ist. In einem gewöhnlichen Wassergasgenerator wird nun durch abwechselndes Blasen und Gasen Generatorgas und Wassergas erzeugt, von denen das erstere zum Heizen der Röhrensysteme dient. Das Wassergas leitet man über das Eisenoxyd, wobei es unter Reduktion des Eisenoxyds in Kohlendioxyd und Kohlenoxyd übergeht. Das metallische Eisen wird mit Wasserdampf oxydiert und dadurch Wasserstoff erzeugt, den man für sich auffängt. Aus dem Gemisch von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd absorbiert man ersteres mit Alkalikarbonatlösungen als Bikarbonat und verwendet das Kohlenoxyd für Kraft- oder Heizzwecke. Die Bikarbonatlösung wird durch Erhitzen auf

110 bis 135° in Kolonnenapparaten wieder in Karbonatlösung und Kohlendioxyd zerlegt, die erstere kehrt in den Betrieb zurück und das Kohlendioxyd wird aufgefangen.

Nun mischt man Kohlendioxyd und Wasserstoff im Reaktionsverhältnis und führt es in einem dritten System über reduziertes Nickel, Kobalt oder Eisen resp. ein Gemisch dieser Metalle, wobei die Umsetzung in Methan und Wasser vor sich geht. Das Methan wird darauf mit Wasserstoff und Acetylen gemischt, in einem vierten Reaktionssystem wieder über reduzierte Metalle bei 50 bis 180° geleitet und hier erfolgt aus Acetylen und Wasserstoff die Bildung von Aethylen und höheren lichtgebenden Kohlenwasserstoffen. Das schließlich resultierende Leuchtgas hat dann beispielsweise folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	55 %
Methan	42 „
Schwere Kohlenwasserstoffe	3 „

Zur Erzeugung von Kraftgas leitet Sabatier Wassergas, Mischgas oder ein anderes Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltendes Gas bei 300 bis 500° über die reduzierten, oben genannten Metalle, wodurch unter Abscheidung von Kohlenstoff ein Gemisch aus Kohlensäure, Methan und Wasserstoff entsteht. Ein zweites, gleiches System, das schon in dieser Weise behandelt war, wird bei 400 bis 500° der Einwirkung von Wasserdampf unterworfen, dabei regeneriert sich das Metall und es wird ebenfalls ein Gemisch von Kohlendioxyd, Methan und Wasserstoff gebildet. Man vereinigt beide Produkte, entfernt daraus das Kohlendioxyd und erhält ein Gas folgender Zusammensetzung:

Wasserstoff . . .	84,0 %
Methan	14,8 „
Kohlenoxyd . . .	1,2 „

Kann man durch irgend ein anderes Mittel eine katalytisch wirksame Masse aus reduziertem Nickel, Kobalt oder Eisen und feinverteilter Kohle herstellen, so ist der erste Prozeß überflüssig und man kann sich lediglich auf die Behandlung dieser Masse mit Dampf beschränken.

Die Verfahren, besonders das erste, erscheinen recht kompliziert, doch sollten sie sich wesentlich vereinfachen lassen. Vorläufig ist ein Urteil darüber jedenfalls noch verfrüht, doch kann man den allein maßgebenden Resultaten des praktischen Betriebs mit Spannung entgegensehen.

Kristallinisch-flüssige Substanzen.

Von

Prof. Dr. **D. Vorländer**, Halle a./S.

Mit 28 Abbildungen.

Einleitung.

Wenn man zum ersten Male von kristallinisch-flüssigen Substanzen und von flüssigen Kristallen hört, so wird man geneigt sein, ihre Existenz für unmöglich zu halten. Denn auf Grund vielfacher Erfahrung ist man gewohnt, mit dem Worte kristallinisch nur einen festen Körper zu bezeichnen und mit dem Worte flüssig ohne weiteres den Begriff des Gestaltlosen, des Amorphen zu verknüpfen. Die gewöhnliche Einteilung der Körper nach dem Aggregatzustande ist die folgende:

fest	flüssig	gasig
1. kristallinisch	—	—
a) isotrop (regulär)	—	—
b) anisotrop	—	—
2. amorph isotrop	amorph isotrop	amorph isotrop

Nach dieser Einteilung sind Flüssigkeiten und Gase nur im amorphen, optisch isotropen Zustande bekannt, während man bei den festen Körpern entweder nach ihrer Gestalt amorph und kristallisiert oder nach dem optischen Verhalten im polarisierten Licht isotrop, einfachbrechend und anisotrop, doppelbrechend unterscheidet. Jede Aenderung dieser traditionell vorgetragenen Lehre vom Aggregatzustand wurde von Physikern und Kristallographen anfangs abgelehnt und der Chemiker schloß sich deren Gutachten an. Trotzdem sind die flüssigen Kristalle in den letzten Jahren zur Wirklichkeit geworden auf Grund der Ergebnisse physikalischer, physikalisch-chemischer und chemischer Forschungen. In nicht allzuferner Zeit wird jedes Lehrbuch der Physik und Kristallographie von den flüssigen

Kristallen Notiz nehmen, und die chemischen Lehrbücher werden den kristallinisch-flüssigen Verbindungen einen Platz einräumen. In der vorliegenden Monographie sind die wichtigsten Untersuchungen und Beobachtungen, die zu jenem endgültigen Resultate auf dem viel umstrittenen Gebiete geführt haben, unter besonderer Berücksichtigung der chemischen und kristallographischen Arbeiten zusammengestellt.

I. Die Gestalt der flüssigen Kristalle und der kristallinischen Flüssigkeiten.

Jodsilber und Cholesterinbenzoat.

Man könnte bereits das 30jährige Jubiläum der Entdeckung der flüssigen Kristalle feiern! Im Jahre 1877 beobachtete Otto Lehmann[1]), daß eine bereits vordem bekannte[2]), sehr zähflüssige Modifikation des Jodsilbers, die zwischen 146° und 450° besteht, unter Umständen oktaedrische Gestalt hat. Es gehört jedoch ein kristallographisch geübtes Auge dazu, um in diesen Formen Oktaeder zu erkennen. Lehmann war damals noch weit entfernt von der Annahme eines kristallinisch-flüssigen Zustandes; hierzu wurde er später durch eine Entdeckung von F. Reinitzer[3]) geführt. Reinitzer fand im Jahre 1888 am Benzoylcholesterin einen merkwürdigen doppelten Schmelzpunkt. Die meisten chemischen Verbindungen haben nur einen Schmelzpunkt,

$$\text{kr.-fest} \underset{\text{(Schmelzp.)}}{\rightleftharpoons} \text{flüssig},$$

welcher bei kristallinischen Substanzen, falls nicht beim Erhitzen Zersetzung oder Umlagerung eintritt, bei einer bestimmten Temperatur liegt. Amorphe Verbindungen dagegen erweichen beim Erhitzen, gehen allmählich vom festen in den flüssigen Zustand über, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Auch Mischungen von kristallinisch-festen Substanzen oder unreine Verbindungen haben meist keinen bestimmten Schmelzpunkt und sintern zusammen, bevor sie schmelzen. Reinitzer erkannte nun am Benzoylcholesterin, daß es zwischen dem kristallinisch-festen und dem isotrop-flüssigen Zustand beim Schmelzen eine neue Phase bildet, die, mit bloßem Auge betrachtet, trübe aussieht, unter dem Polarisationsmikroskop stark doppelbrechend ist und

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie I, 120; ebenda I, 492 (Anm.) [1877].
[2]) Rodwell, Jahresber. d. Chem. 1874, S. 72.
[3]) Monatshefte f. Chem. 9, 421 [1888].

gleichwohl so leicht fließt wie Olivenöl. Die Uebergänge vom festen zu dem doppelbrechend-flüssigen Zustand, dann weiter von diesem zum isotrop-flüssigen Zustand verlaufen glatt bei genau bestimmbarer Temperatur, so daß Reinitzer von einem zweifachen Schmelzpunkt sprechen durfte:

$$\text{kr.-fest} \underset{\text{(1. Schmelzp.)}}{\rightleftharpoons} \text{doppelbrech.-fl.} \underset{\text{(2. Schmelzp.)}}{\rightleftharpoons} \text{isotrop-fl.}$$

Der erste Schmelzpunkt liegt zwischen der kristallinisch-festen und der doppelbrechend-flüssigen Phase; zwischen dieser und der klaren isotropen Schmelze ist der zweite Schmelzpunkt oder Klärungspunkt. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze folgen die Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge: man erkennt zwei Erstarrungspunkte. Für Cholesterinbenzoat wurde der erste Schmelzpunkt bei 145°, der zweite Schmelzpunkt bei 179° gefunden.

Reinitzer sandte seine Präparate an Lehmann, und letzterer erkannte sogleich die nahen Beziehungen zwischen den neuen Erscheinungen und seinen älteren Beobachtungen am Jodsilber. Auch das Jodsilber hat einen doppelten Schmelzpunkt. Was aber dem anorganischen Salz fehlte, die Doppelbrechung im flüssigen Zustande, das brachte Reinitzers neue Verbindung. Es ist Reinitzer nicht entgangen, daß die doppelbrechende Flüssigkeit eine Gestalt hat, denn er schreibt von „sternförmigen Aggregaten", welche die Trübung der Flüssigkeit bewirken[1]). Lehmann hat jedoch als erster den Gedanken gehabt, daß Kristalle nicht nur fest, sondern auch „fließend" sein könnten, und er hat im Jahre 1889 den Satz begründet, daß Cholesterinbenzoat und Jodsilber „fließende Kristalle" geben[1]). Es läßt sich schwer entscheiden, wem das größere Verdienst an dieser Erkenntnis gebührt, Lehmann oder Reinitzer. Deshalb scheint es mir recht und billig zu sein, wenn Lehmann und Reinitzer als Entdecker angeführt werden.

p-Azoxyphenoläther.

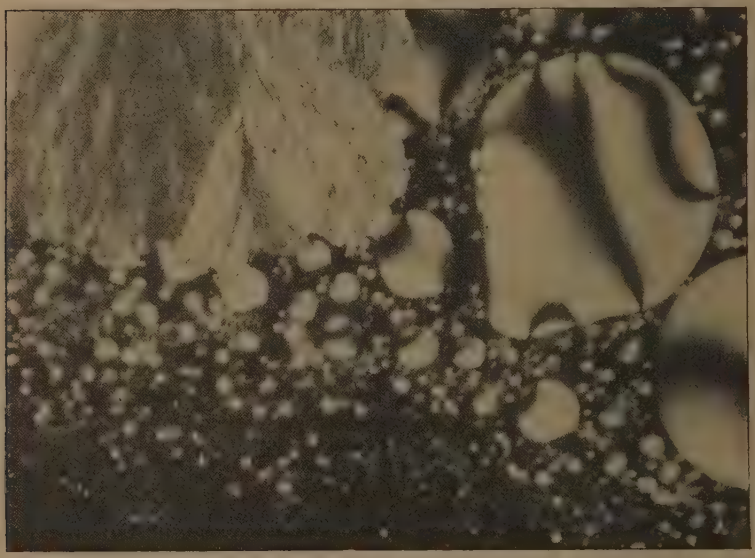
Durch die Mitteilung von Lehmann in der Zeitschrift für physikalische Chemie wurde Gattermann[2]) auf ähnliche Erscheinungen aufmerksam, die bei der Untersuchung von p-Azoxyphenoläthern im Jahre 1890 beobachtet worden sind. Azoxyanisol und Azoxyphenetol

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **4**, 462 [1889]. Einen Unterschied zwischen „fließenden" und „flüssigen" Kristallen gibt es nicht.

[2]) Gattermann und Ritschke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1738 [1890].

gaben wie Reinitzers Cholesterinbenzoat eine trübe Zwischenphase, von der die Präparate trotz aller Bemühungen beim Reinigen und Umkristallisieren nicht zu befreien waren. Auch Gattermann sandte seine Präparate an Lehmann, und letzterer fand mit Hilfe seiner mikroskopischen Untersuchungsmethoden eine weitere wichtige Bestätigung der Existenz fließender Kristalle [1]). Für die Auffindung polymorpher Modifikationen haben die Arbeiten Lehmanns bahnbrechend gewirkt, einmal durch Einführung der Heiz- und Kühlvorrich-

Fig. 1.



tung am Polarisationsmikroskop [2]), sodann durch Anwendung von originellen Mischungsmethoden. Seine Erfahrungen und Ansichten hat Lehmann in einem umfangreichen Werk „Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen“ 1904 dargelegt. Jeder Leser, der das Buch [3]) zur Hand nimmt, wird erstaunt sein über die Fülle von

[1]) „Ueber tropfbar flüssige Kristalle“. Ann. d. Physik **40**, 401; **41**, 525 [1890]. Zeitschr. physik. Chem. **5**, 427 [1890].

[2]) Molekularphysik, Leipzig, Engelmann, 1888 u. 1889; Kristallanalyse. ebenda 1891.

[3]) Leipzig, Engelmann, 1904.

interessanten Einzelheiten, die dort gesammelt sind [1]). Um eine Substanz zu zwingen, eine charakteristische und verschiedenartige Gestalt zu zeigen, schmilzt Lehmann die Substanz unter dem Mikroskop mit Olivenöl, Glyzerin, Anilin, Petroleum, Kolophonium u. s. w. zusammen, variiert also die Bedingungen der Kristallisation und gewinnt damit eine fast unbegrenzte Zahl von Kennzeichen und Hilfsmitteln zur Unterscheidung. Der Chemiker, dem dieses Verfahren der Verunreinigung von Substanzen unsympathisch erscheint, kann sich vergegenwärtigen, daß er beim Reinigen seiner Stoffe durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln in ähnlicher Weise vorgeht.

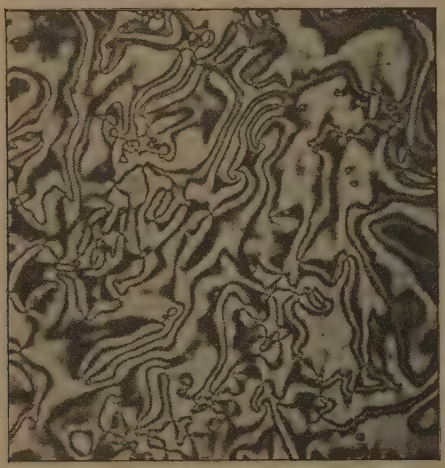
Fig. 2*).

Die Azoxyphenoläther Gattermanns eignen sich wegen der niedrigen Schmelzpunkte und der Dünnflüssigkeit der kristallinischen Flüssigkeiten hervorragend zur Demonstration der Erscheinungen beim Schmelzen und Erstarren. 5 bis 10 g Azoxyanisol (erster Schmelzpunkt 116°, zweiter Schmelzpunkt 134°) werden in einem großen Rundkolben oder einer Glasschale über dem Gasofen bei kleiner Flamme geschmolzen. Man sieht zunächst beim Erhitzen unter Schwenken des Kolbens die trübe, kristallinische Flüssigkeit und die klare, amorphe Schmelze, dann beim Erkalten das zweifache Erstarren. Unter dem heizbaren Polarisationsmikroskop Lehmanns erkennt man die starke Doppelbrechung der kristallinischen Flüssigkeit und die Gestalt der einzelnen flüssigen Kristalle. Auf Fig. 1 sind letztere im Begriff, aus

[1]) Die in dieser Monographie mit *) bezeichneten Abbildungen sind den Publikationen Lehmanns entnommen; die übrigen sind eigene photographische Aufnahmen.

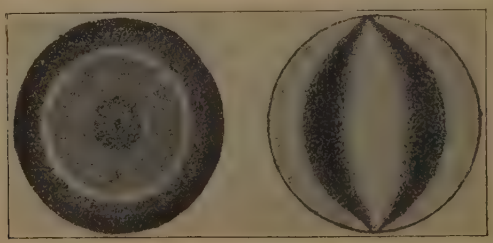
der schwarz erscheinenden isotropen Schmelze in Form von hellen Tropfen auszukristallisieren und zusammenzulaufen; oben links auf dem Bilde ist daneben die kristallinisch-feste, gleichfalls doppelbrechende Phase.

Fig. 3*).



Auf Fig. 2 sind Tropfen von p-Azoxyphenetol, die im Verlauf der weiteren Kristallisation zusammenschmelzen zu einer von hellen bezw. dunklen Streifen und Schlieren durchsetzten Flüssigkeit (Fig. 3); nach Zusatz von Oel und etwas Kolophonium sind die einzelnen Tropfen,

Fig. 4*).



welche gewöhnlich durch den Druck zwischen Objektträger und Deckglas (Fig. 1 und 2) verzerrt werden, in dicken Schichten als Kugeln schwebend, zu beobachten. Lehmann fand, daß solche isolierte Tropfen bezw. flüssige Kristalle nicht optisch-homogen erscheinen wie die Tropfen anderer isotroper Flüssigkeiten, sondern daß sie eine innere

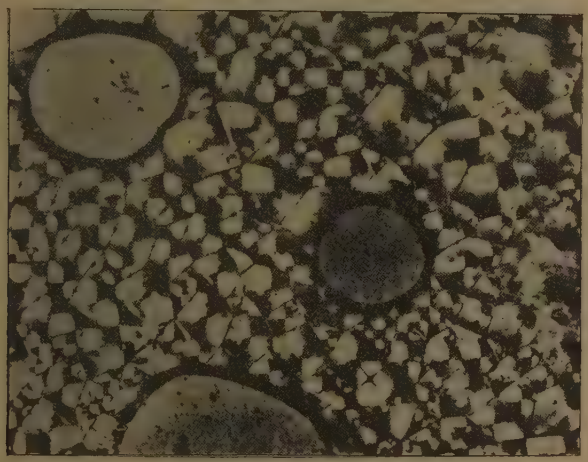
Gestalt oder Struktur haben. Von der einen Seite sieht man einen Punkt, und von der anderen Seite bei Drehung des Tropfens um 90° eine Linse, als ob die Kugel eine Achse enthielte (Fig. 4).

Die einzelnen Tropfen sind, im gewöhnlichen Licht betrachtet, vollkommen klar und nicht trübe, wie die kristallinische Flüssigkeit. Der klare Kristalltropfen (flüssiger Kristall) nimmt gegenüber der trüben Flüssigkeit (kristallinische Flüssigkeit) dieselbe Stelle ein, wie der einzelne durchsichtige Kalkspatkristall gegen den undurchsichtigen Marmor.

p-Azoxybenzoesäureäthylester.

Wesentlich abweichend von den Kristalltropfen der Azoxyphenoläther erwies sich die Gestalt der flüssigen Kristalle des p-Azoxybenzoe-

Fig. 5*).



säureäthylesters, welchen Vorländer und Felix Meyer im Jahre 1902 auffanden[1]). Lehmann hat den Ester genauer untersucht[2]); Fig. 5 zeigt das Aussehen der kristallinischen Flüssigkeit, Fig. 6 das der Kristallstäbchen des Esters. Man erkennt an beiden das Bestreben der flüssigen Kristalle, nach einer bestimmten Richtung zu wachsen.

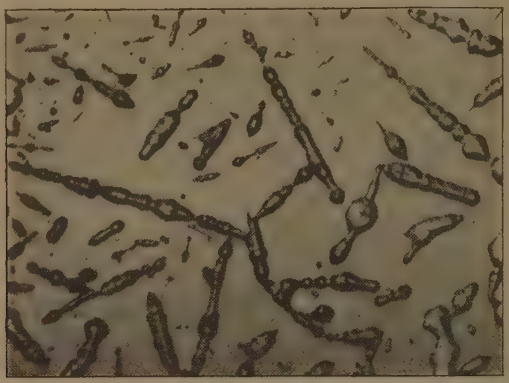
Die eigenartigen Verdickungen, welche die Stäbchen haben, entstehen dadurch, daß mehrere der Kristallstäbchen miteinander in Be-

[1]) Liebigs Ann. **320**, 122 [1902]; **326**, 331 [1903].

[2]) Ann. d. Physik (4) **12**, 311 [1903]. „Flüssige Kristalle" S. 37 u. 45.

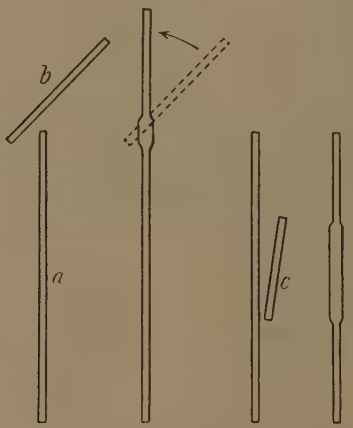
rührung kommen und zusammenfließen, indem das eine Stäbchen entweder an die Spitze (b) oder an die Mitte (c) des anderen (a) stößt (Fig. 7).

Fig. 6*).



Bei Berührung eines solchen Stäbchens mit einer Luftblase, beginnt es sofort sich zu verbreitern und nimmt zuletzt die Gestalt einer mit gekrümmten Flächen aufgesetzten Pyramide an (Fig. 8).

Fig. 7*).

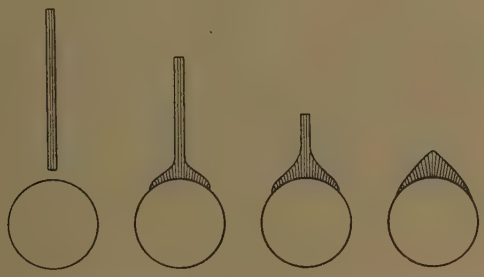


Meist stoßen mehrere der flüssigen Stäbchen mit der Luftblase zusammen, wie aus Fig. 9 zu ersehen ist.

Dadurch, daß die Kristalle zusammenschmelzen, sich berühren, gerade richten, drehen und bilden, befinden sie sich in einer zuckenden,

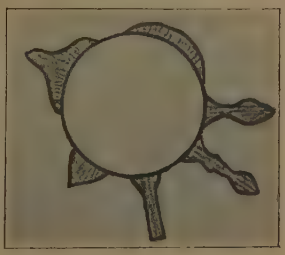
fortwährenden Bewegung. Zur Demonstration der Kristallstäbchen schmilzt man Azoxybenzoesäureester für sich oder mit etwas Xylol und läßt unter gleichzeitiger Wirkung von Kühlgebläse und Heizflamme

Fig. 8*).



kristallisieren. Das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase beträgt bei dem Ester nur etwa 7° (erster Schmelzpunkt 114°, zweiter Schmelzpunkt 121°), und bei zu weitgehendem Kühlen schießt leicht die kristallinisch-feste Phase in die kristallinisch-flüssige hinein.

Fig. 9*).



Beim Aufschmelzen der festen Kristallnadeln des Esters zwischen Deckglas und Objektträger behält die kristallinisch-flüssige Form die Richtung und äußere Gestalt der ursprünglichen festen Nadeln. Den umgekehrten Vorgang, Erstarren von Kristalltropfen zur festen Phase so, daß die letztere die Tropfenform zeigt, beobachtete ich bei p-Methyl-β-Methylzimtsäure von G. Schroeter[1]). Die merkwürdige Erscheinung erinnert an die Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel unter Beibehaltung der äußeren Form monokliner Prismen.

Zähigkeit der kristallinischen Flüssigkeiten.

Die Untersuchungen Lehmanns blieben wegen der sonderbaren Ergebnisse zunächst fast ganz unbeachtet. Nur Quincke beschäftigte sich im Jahre 1894 mit der Frage und führte die Anisotropie einer Flüssigkeit auf Bildung von Schaumzellen oder auf eine den festen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1090 [1904]; **40**, 1589 [1907]; **41**, 5 [1908].

Kristall umhüllende Oelschicht zurück[1]). Das Verdienst, die allgemeine Aufmerksamkeit auf die kristallinischen Flüssigkeiten gelenkt zu haben, gebührt den physikalisch-chemischen Arbeiten von Rudolf Schenck. Anfangs, 1897, unternommen zur Entscheidung, ob kristallisierte und flüssige Stoffe ein verschiedenes Molekulargewicht haben[2]), erstreckten sich die Untersuchungen Schencks im Laufe der Jahre über alle wesentlichen physikalischen Eigenschaften der kristallinischen Flüssigkeiten: Erniedrigung der beiden Schmelzpunkte durch fremde Zusätze, Dichte, Wärmetönung, Zähigkeit, Oberflächenspannung, Dielektrizitätskonstante u. a. Es gelang vor allem der exakte Nachweis, daß die kristallinischen Flüssigkeiten chemisch einheitlich zusammengesetzt sind und die Eigenschaften der echten (isotropen) Flüssigkeiten haben. Das gesamte Material hat Schenck in einer Monographie zusammengefaßt, die im Jahre 1905 erschienen ist[3]). Ich entnehme derselben die folgenden Zahlen[4]), aus denen die verschiedene Zähigkeit der kristallinischen und amorphen Flüssigkeiten zu ersehen ist (Wasser bei $0^0 = 100$):

	1. Schmelzp.	2. Schmelzp.	Zähigkeit	
			anisotrop	isotrop
Cholesterinbenzoat . .	145°	179°	890—620	420—218
Azoxybenzoesäureester .	114°	121°	860—470	350—270
Azoxyanisol	116°	134°	141—128	175—135
Methoxyzimtsäure . . .	170°	186°	106— 91	159—117
Azoxyphenetol	137°	168°	79— 66	95— 75

Die Zähigkeit der anisotropen Flüssigkeit ist bald größer, bald geringer als die der isotropen, doch stets ist zwischen beiden, beim zweiten Schmelzpunkt, ein großer Sprung. Eine Beziehung zwischen der Größe oder Höhe des Existenzgebietes der kristallinischen Flüssigkeit und der Zähigkeit besteht nicht. Azoxyphenetol ist im kristallinisch-flüssigen Zustand etwa so dünnflüssig wie Propylalkohol.

Bei beiden Schmelzpunkten der kristallinisch-flüssigen Substanzen wird eine gewisse Wärmemenge gebunden, welche jedoch beim zweiten Schmelzpunkt zwischen kristallinisch-flüssig und amorph-flüssig

[1]) Ann. d. Physik **53**, 613 [1894].

[2]) R. Schenck, Habilitationsschrift, Marburg 1897.

[3]) „Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle", Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1905.

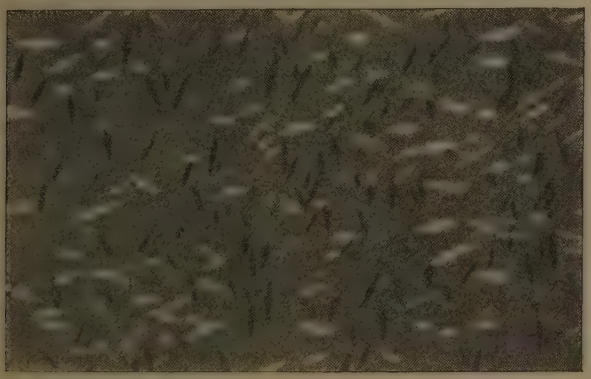
[4]) Ebenda S. 18 u. 98.

für dünner flüssige, in Tropfen kristallisierende Substanzen nach Schencks Messungen gering ist[1]). Bei dem in flüssigen Stäbchen kristallisierenden Azoxybenzoesäureester erreicht sie den Wert mancher Schmelzwärmen kristallinisch-fester Substanzen, weil sich die Stäbchen „in ihrem gesamten Verhalten dem der festen Kristalle nähern". Die Schmelzwärme wird bei kristallinisch-festen oder kristallinisch-flüssigen Stoffen nicht nur zum Verflüssigen, sondern auch zur Formänderung aufgewendet.

Oelsaures Ammonium.

Die Zahl der kristallinisch-flüssigen Substanzen hatte sich inzwischen langsam vermehrt. Lehmann[2]) entdeckte die kristallinisch-

Fig. 10*).



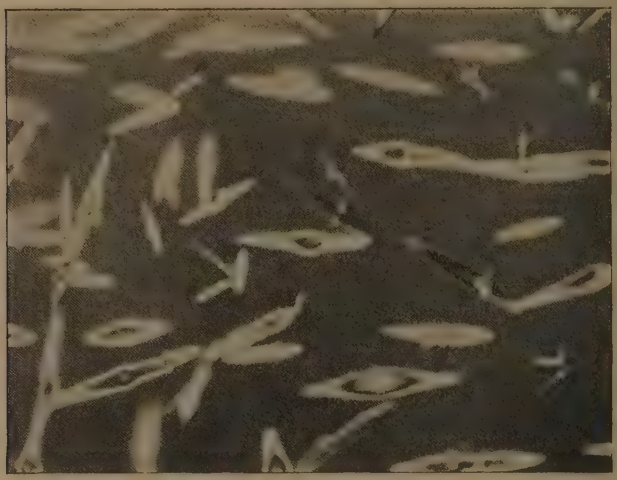
flüssige Phase bei den ölsauren Salzen, van Romburgh[3]) bei der p-Methoxyzimtsäure, Franzen[4]) bei dem Azin des Anisaldehyds, Gattermann[5]) bei den Kondensationsprodukten aus aromatischen Aldehyden und Benzidin. Das Dianisalazin (Anisaldazin) ist leicht darstellbar und wegen seiner Beständigkeit beim Erhitzen und Schmelzen sehr geeignet für Mikroprojektionen und andere Versuche, bietet jedoch keine besonders charakteristische Kristallgestalt.

[1]) Ebenda S. 88.
[2]) Ann. d. Phys. **56**, 771 [1895].
[3]) Verhandl. d. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1900.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3422 [1904].
[5]) Liebigs Ann. **347**, 351 [1906].

Das ölsaure Ammonium scheidet sich aus warmer alkoholischer Lösung in steilen Doppelpyramiden aus, deren Querschnitt kreisförmig ist: Fig. 10 und 11 sind photographische Aufnahmen von Lehmann[1]).

Bemerkenswert ist, daß hier die flüssigen Kristalle sich in der alkoholischen Lösung wie die Kristalle einer festen Substanz bilden. Umkristallisieren in der Kälte läßt sich nach F. M. Jaeger[2])

Fig. 11*).



die kristallinisch-flüssige Modifikation des Phytosterinvalerats; versetzt man die kalte gesättigte Lösung in Essigester mit Aceton, so kristallisiert die doppelbrechende, flüssige Modifikation aus.

p-Azoxyzimtsäureester.

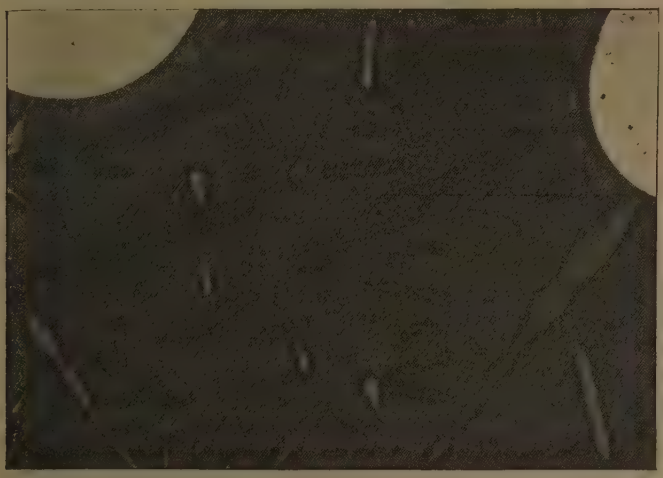
Bei Fortsetzung der Untersuchung von Azoxybenzoesäureestern fiel mir eine gewisse Parallele auf zwischen den Azo- und Azoxyphenoläthern einerseits und dem Azo- und Azoxybenzoesäureester anderseits. Bei beiden, den Phenoläthern und dem Benzoesäureester, ist die Azoxygruppe diejenige, welche die kristallinisch-flüssige Phase hervorruft, denn durch Reduktion zu den Azoestern verschwindet die Erscheinung und ist nur an kleinsten Tröpfchen wahrnehmbar. Sodann ist bei beiden die Parastellung der Substituenten von Einfluß,

[1]) „Flüssige Kristalle" S. 32 u. 33.

[2]) Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1907, 489.

denn Ortho- und Meta-Azoxyverbindungen[1]) bilden im Gegensatz zu den Paraverbindungen keine kristallinische Flüssigkeit. Hieraus folgerte ich, daß die Erscheinung mit der chemischen Konstitution im Zusammenhang stünde und durch dieselben Atomgruppen begünstigt würde, welche auch andere physikalische Eigenschaften, Lichtbrechung, Farbe, Drehungsvermögen u. a. beeinflussen. In erster Linie kam der Aethylenrest mit der Kohlenstoffdoppelbindung in Frage. Der Versuch, auf synthetischem Wege durch Einschiebung der Kohlenstoffdoppelbindung die liquokristallinen Eigenschaften künstlich hervorzurufen, hatte ein überraschend günstiges Resultat. Durch Kombination

Fig. 12.



von Azoxygruppe und Karboxäthyl des Benzoesäureesters mit der Kohlenstoffdoppelbindung erhielten Vorländer, Hansen und Siebert eine große Familie von kristallinisch-flüssigen Substanzen in den p-Azoxyzimtsäureestern[2]):

$$C_2H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown\,\diagup\ O}{N{=}N} \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$$

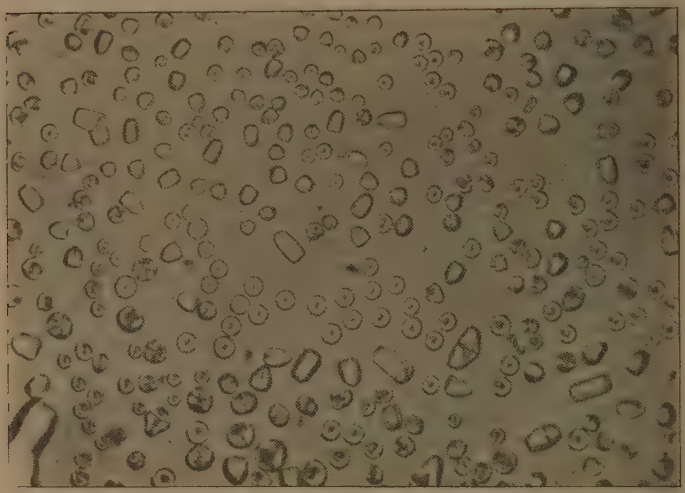
Azoxybenzoesäureester,

$$ROOC \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown\,\diagup\ O}{N{=}N} \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot COOR$$

Azoxyzimtsäureester.

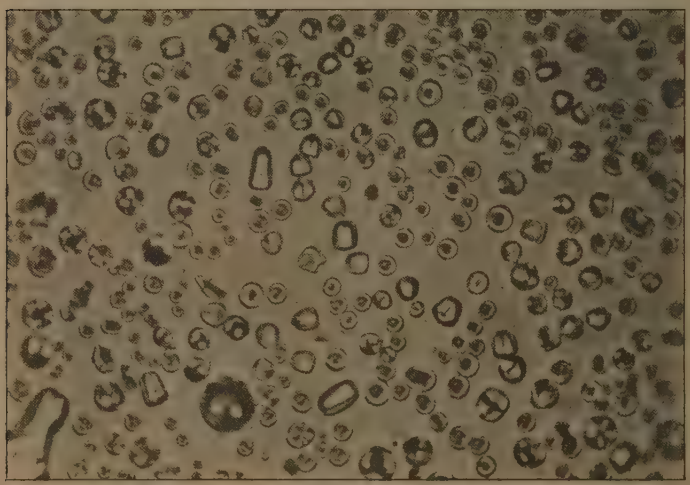
[1]) Vorländer und Dahlem, Liebigs Ann. **326**, 331 [1903].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 805 [1906].

Fig. 13*).



Während bei der Azoxybenzoesäure nur der Aethylester kristallinisch-flüssig ist, bilden sämtliche aliphatische Ester der p-Azoxyzimt-

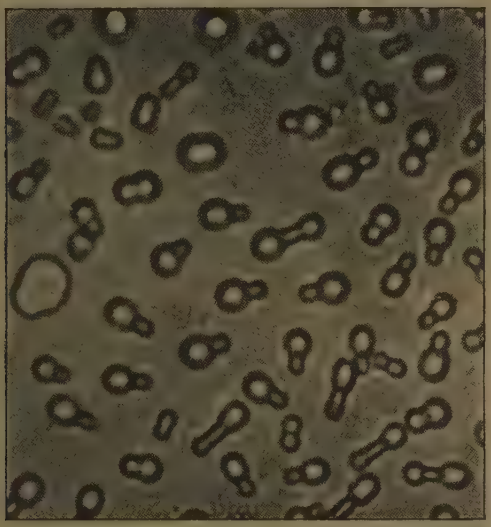
Fig. 14*).



säure vom Methyl- bis zum Cetylester die kristallinisch-flüssige Phase, welche durch große Zähigkeit, Lichtbrechung und durch das große Temperaturintervall von mehr als 110° zwischen dem ersten

und zweiten Schmelzpunkt alle vordem bekannten Substanzen übertrifft. Beim Schmelzen im Röhrchen bildet die anisotrope Zwischenphase eine Gallerte, deren Teile kaum noch fließen; einzelne Tröpfchen haben jedoch die Neigung, sich zu einem Tropfen zu vereinigen. Schmilzt man Azoxyzimtsäureester mit wenig Kolophonium zusammen, so entstehen flüssige Kristalle (Fig. 12), welche den von Lehmann beim Azoxybenzoesäureäthylester gefundenen ähnlich sind.

Fig. 15*).



Lehmann[1]) hat mit meinen Präparaten durch Beimischungen namentlich von Bromnaphtalin und Olivenöl verschiedene Kristallformen erhalten.

Fig. 13 zeigt schuppenförmige flüssige Kristalle, von denen einzelne zu Zwillingen vereinigt und pyramidenartig zugespitzt sind. Auf Fig. 14 sind derartige Kristalle zwischen gekreuzten Nikols photographiert.

Fig. 15: Doppelkugeln, bei deren Trennung ein sie verbindender Zylinder entsteht.

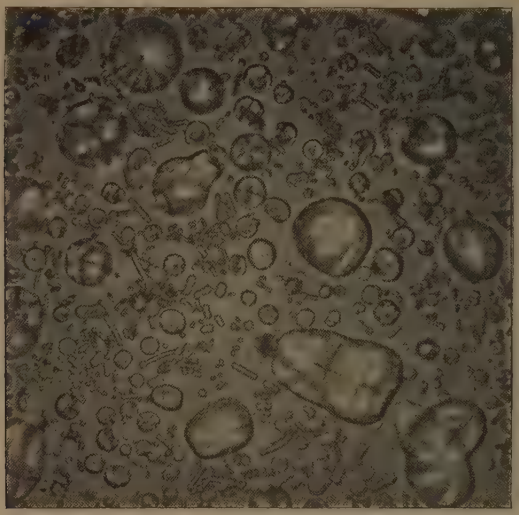
Fig. 16: Rosettenartige Viellinge.

Fig. 17: Größere zusammenhängende Kristallmassen.

Fig. 18 und 19: Bakterienartige Fäden, Stäbchen und Würmer.

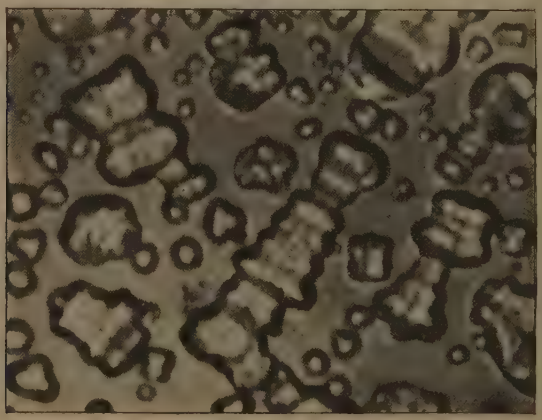
[1]) Ann. d. Physik **19**, 1 u. 22 [1906]. Chemikerzeitung **30**, 1 [1906].

Fig. 16*).



Haarförmige Gebilde findet man oft auch unter den festen Kristallen. Ein schönes Beispiel einer festen Kristallwolle bietet eine Kristallisation von p-Phenetol-azo-m-Kresol aus Alkohol und

Fig. 17*).



etwas Benzol. Beim Aufdrücken mit der Präpariernadel ist leicht zwischen fest und flüssig zu unterscheiden: Die festen Haare zerbrechen und zersplittern trotz ihrer Elastizität, die flüssigen Fäden

Fig. 18*).

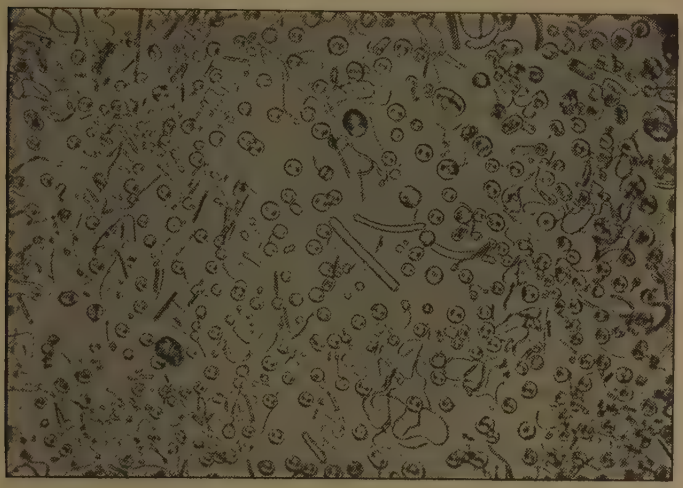
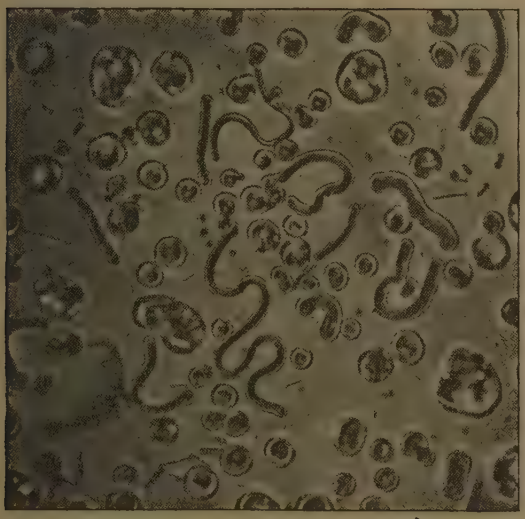


Fig. 19*).



lassen sich in die Breite quetschen und auseinander ziehen, aber nicht brechen.

Zwischen der Kristallform und der Zähigkeit der Flüssigkeit besteht unzweifelhaft ein Zusammenhang, insofern alle dünnflüssigen

Substanzen in Tropfen und nur die zähflüssigeren in Stäbchen oder anderen Formen kristallisieren. Doch kann man nicht sagen, daß Zähflüssigkeit allein die Stäbchenbildung verursache, denn es gibt auch kristallinische Flüssigkeiten, z. B. aus Anisalaminoazotoluol und Phenetolazo-α-Naphtoläthyläther, die trotz ihrer sehr großen Zähigkeit nicht viel anders als in Tropfen kristallisieren. Die chemische Zusammensetzung, die Anwesenheit des Karboxäthyls und des Restes CH=CH . COOR wirken wesentlich mit bei der Stäbchenbildung.

p-Azoxybromzimtsäureester.

Flüssige Kristalle mit geraden Kanten und Winkeln.

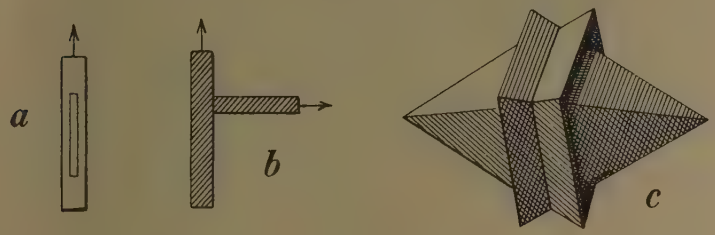
Im Hinblick auf vorstehende Mikrophotographien wurde mehrfach geäußert: es sei doch noch fraglich, ob die vorgeführten Gebilde den Namen „Kristalle" verdienen; mikroskopische Beobachtungen seien unsicher und könnten allerlei vortäuschen, was in Wirklichkeit ganz anders geartet wäre. Riecke[1]) hat die Meinung geäußert, man könne wohl von „anisotropen Flüssigkeiten", aber nicht von „flüssigen Kristallen" sprechen, und Nernst vertritt in der letzten Auflage seines Lehrbuches[2]) die neuere Emulsionshypothese Tammanns. Hiernach soll die Anisotropie der Schmelze hervorgerufen werden durch eine Emulsion von Isomeren unbekannter Art[3]). Bei Versuchen über die Anlagerung von 2 Mol. Brom an Azoxyzimtsäureester und Wiederherstellung der Kohlenstoffdoppelbindung durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Pyridin habe ich nun an einem Präparat von p-Azoxybromzimtsäureäthylester zufällig die Bedingungen getroffen, unter denen sich wirkliche flüssige Kristalle mit geraden Kanten und Winkeln aus der isotropen Schmelze entwickelten[4]). Auf Fig. 20a sind die beobachteten rechteckigen Blättchen gezeichnet, die zwischen gekreuzten Nikols eine Auslöschungsrichtung parallel der Hauptwachstumsrichtung haben, wie der Pfeilstrich andeutet. Beim Kristallisieren, beim Uebergang des eingezeichneten kleineren in das größere Blättchen, wächst, wie bei einem ähnlichen festen Kristalle, die kurze Seite langsamer als die lange Seite. Beim Zusammentreffen mit gleichartigen Seiten schmelzen die Blättchen zusammen. Die für den Azoxybenzoesäureester geltenden

[1]) Physik. Zeitschr. **6**, 25 [1905].
[2]) Theoretische Chemie, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1907.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 431 [1906].
[4]) Vorländer, Zeitschr. physik. Chem. **57**, 363 [1906].

schematischen Zeichnungen (Fig. 7) von Lehmann veranschaulichen auch die Vorgänge beim Azoxybromzimtsäureester. Berühren sich aber zwei Blättchen mit verschiedenen Seiten im rechten Winkel, so behalten sie in dieser Stellung die Form von Fig. 20b. Bei Drehung des Objekts zwischen gekreuzten Nikols werden beide Blättchen gleichzeitig in Richtung der Pfeile ausgelöscht.

Da die Blättchen jede beliebige Lage einnehmen, so ist eine Täuschung etwa in dem Sinne, daß die Gestalt und das optische Verhalten durch einen Zug oder Druck innerhalb der Flüssigkeit veran-

Fig. 20.



laßt sei, ganz ausgeschlossen. Hier liegen wirkliche Kristalle vor, die ihren Namen nicht minder redlich verdienen, als andere starre Kristalle.

Dasselbe in flüssigen Stäbchen und Blättchen kristallisierende Präparat von Azoxybromzimtsäureester nahm unter Bedingungen, die sich leider nicht definieren ließen, die Gestalt völlig entwickelter flüssiger Bipyramiden an, deren Basen quadratisch geformt und parallel durcheinander gewachsen waren. Fig. 20c zeigt die naturgetreue Abbildung dieser von mir gefundenen Kristalle, doch stark vergrößert. Die kleinen, zierlich entwickelten Kristalle schwebten zu Dutzenden in der Schmelze. Bei minimaler Aenderung der Temperatur verwandelten sie sich in mehrkernige Kristalltropfen. Auch die rechteckige Gestalt der Blättchen und Stäbchen ging bei sehr geringer Temperaturerniedrigung, oft schon am etwas kühleren Rande des Gesichtsfeldes verloren; die Ecken wurden abgerundet. Fig. 21 ist eine Photographie der geradkantigen, Fig. 22 der abgerundeten Stäbchen in gewöhnlichem Licht. Die gerade Auslöschung ist an den Blättchen und Stäbchen mit runden Ecken ebenso vorhanden, wie an den geradkantigen.

Wenn die Kristallisation beendet ist, so entsteht die flüssige Kristallmasse Fig. 23, die, zwischen gekreuzten Nikols photographiert,

Fig. 21.

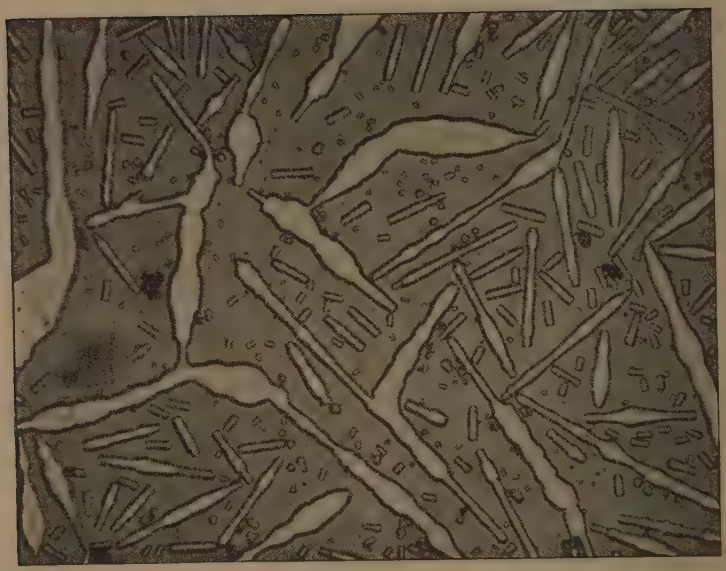
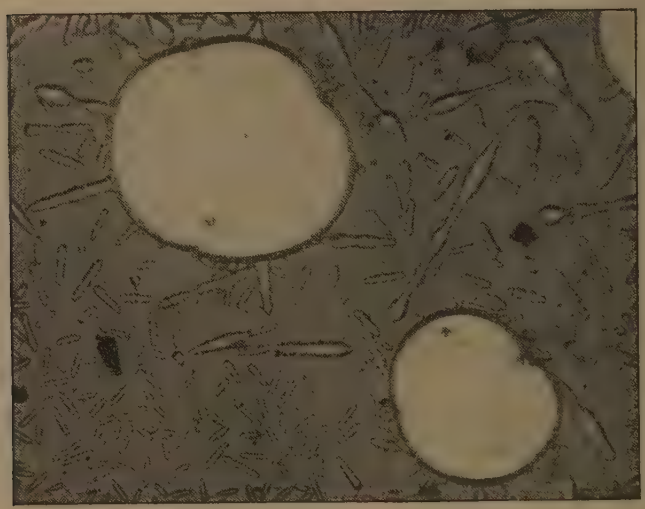


Fig. 22.

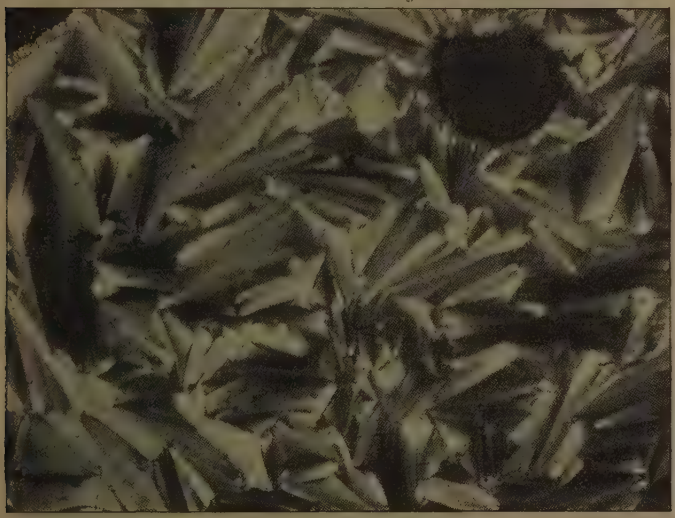


einer festen Kristallmasse täuschend ähnlich ist. Bei Drehung zwischen gekreuzten Nikols werden die hellen Kristallflächen dunkel, und um-

gekehrt die dunkeln hell, wie an einem Dünnschliff von Marmor. In Wachstum und Form der Kristalle sowie im optischen Verhalten ist kein wesentlicher Unterschied zwischen dem flüssigen und festen Aggregatzustand.

Möglich ist bei dem sehr großen Lösungsvermögen der kristallinischen Flüssigkeiten, daß die flüssigen Kristalle bei Zusatz von Brom-

Fig. 23.



naphtalin, Oel u. a. Spuren davon aufnehmen. Nach Versuchen von Schenck[1]) über Schwankungen von Depressionskonstanten kristallinischer Flüssigkeiten scheiden sich die flüssigen Kristalle aus Mischungen und Lösungen nicht in völlig reinem Zustande aus. Damit werden jedoch die Beweise für die kristallinische Gestalt der Flüssigkeiten in keiner Weise berührt.

Anisalaminoacetophenon und Anisalaminozimtsäureester.

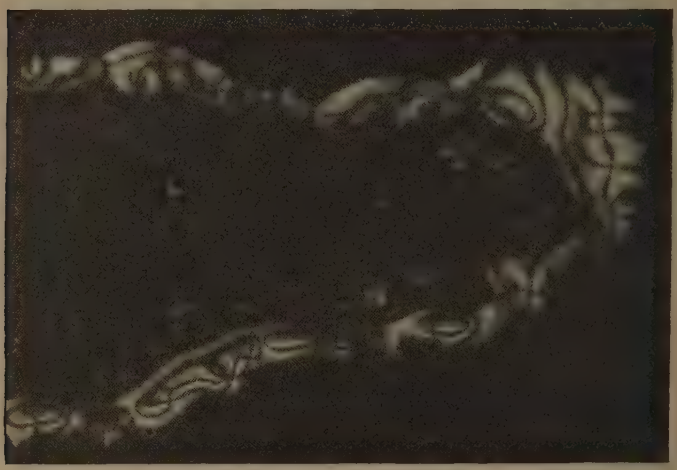
Einachsigkeit der flüssigen Kristalle.

Man kann zwar die Winkel an den flüssigen Pyramiden nicht messen, doch ergibt sich aus der Summe der Beobachtungen mit großer

[1]) „Kristallinische Flüssigkeiten“ S. 68. Hulett, Zeitschr. physik. Chem. 32, 60 [1900].

Wahrscheinlichkeit, daß die vorliegenden flüssigen Kristalle optisch einachsig sind und dem tetragonalen System angehören. Die Stäbchen entsprechen dem tetragonalen Prisma, die parallel verwachsenen Gebilde der tetragonalen Pyramide. Weitere Anhaltspunkte zur Bestimmung des Kristallsystems liefern die oben wiedergegebenen Zeichnungen der Kristalltropfen Lehmanns (Fig. 4). Die Tropfen sind gleichfalls optisch einachsig; man kann sie sich gebildet denken aus einer tetragonalen oder hexagonalen, flüssigen Bipyramide, welche, der Oberflächenspannung unterliegend und die Kanten verlierend,

Fig. 24.



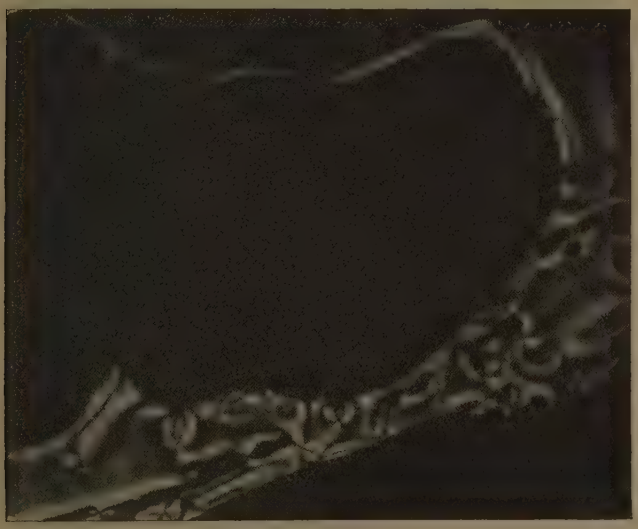
Kugelform annimmt, doch so, daß eine gewisse Ordnung der Teilchen in Richtung der Hauptachse erhalten bleibt. Auch die steilen Doppelpyramiden des ölsauren Ammoniums (Fig. 11) sind optisch einachsig, da sie, in Richtung der Achse betrachtet, nach Lehmann zwischen gekreuzten Nikols dunkel erscheinen[1]).

Ein wichtiges Kennzeichen für die Einachsigkeit der flüssigen Kristalle liefert die Erscheinung der Pseudoisotropie. Lehmann[2]) beobachtete beim Ueberhitzen unreiner Substanzen oder Mischungen zwischen Objektträger und Deckglas, daß das anfangs aufgehellte Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nikols sich verdunkelte, wie bei einer isotropen Schmelze. Gleichwohl war die Schmelze noch doppel-

[1]) „Flüssige Kristalle“ S. 33.
[2]) Ebenda S. 80.

brechend: das schwarze Feld hellt sich vorübergehend auf beim gelinden Aufdrücken mit der Nadel und unterscheidet sich dadurch von der wahren isotropen Masse, die beim Aufdrücken unverändert bleibt. Pseudoisotropie an chemisch reinen Verbindungen fand ich unter vielen anderen bei N-Anisal-p-aminoacetophenon und Anisal-p-aminozimtsäureester[1]). Beide Präparate sind für Demonstrationszwecke sehr geeignet. Der Ester mit seinen drei Uebergangspunkten wird später noch ausführlich beschrieben. Beim Anisalaminoacetophenon, der am leichtesten zugänglichen Verbindung, darf man

Fig. 25.



nur eine kleine Menge der Substanz anwenden, deren Ausdehnung nicht über das Gesichtsfeld des Mikroskops hinausreicht, und sie ganz aufschmelzen, um Keime der kristallinisch-festen Phase zu beseitigen. Aus der isotropen dunklen Schmelze des Anisalaminoacetophenons scheiden sich zunächst Kristalltropfen aus, kenntlich am schwarzen Kreuz (zwischen gekreuzten Nikols, Fig. 24).

Dann verdunkelt sich das Gesichtsfeld bis auf den hell leuchtenden Rand der Flüssigkeit (Fig. 25), die nun pseudoisotrop geworden ist.

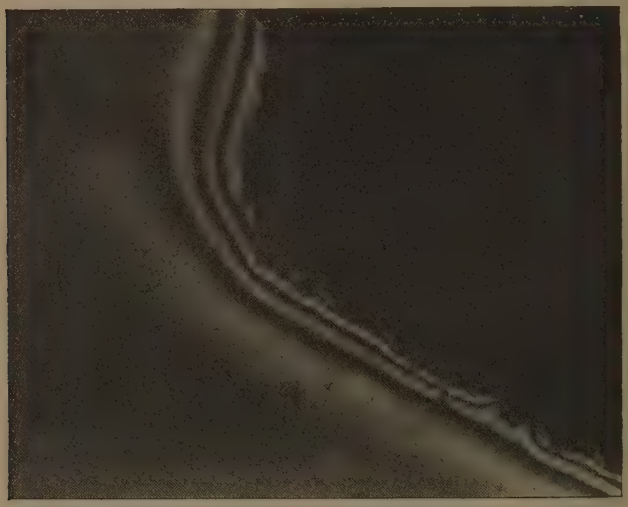
Zwischen der isotropen und der pseudoisotropen Form bildet sich ein feiner leuchtender Saum, oder eine Kette kleiner Kristalltröpfchen

[1]) Vorländer, Zeitschr. physik. Chem. **57**, 360 [1906].

oder auch eine Wellenbewegung, die die Grenzschicht erkennen läßt (Fig. 26).

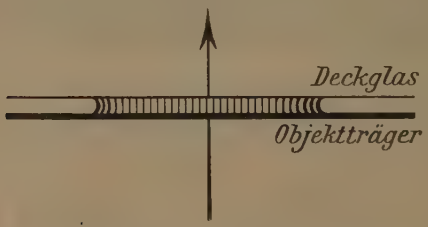
Eine vollständige Verdunkelung des Gesichtsfeldes tritt nur ein, wenn die Schicht der Schmelze zwischen Objektträger und Deckglas

Fig. 26.



dünn ist. Nach der Erklärung Lehmanns[1]) erfolgt die Verdunkelung bezw. Pseudoisotropie der doppelbrechenden Schmelze deswegen, weil

Fig. 27.



die Kristallteile oder Moleküle infolge der Richtkraft des Glases sich mit ihrer optischen Achse parallel der Mikroskopachse stellen (Fig. 27).

Der Rand der Schmelze wird durch die Oberflächenspannung und Adhäsion gekrümmt und aufgehellt. Ist die Schicht und der Abstand

[1]) Physikal. Zeitschr. 7, 726 [1906].

zwischen Deckglas und Objektträger zu groß, so erstreckt sich die Anziehung des Glases nur auf die zunächst liegenden Kristallteile, und man beobachtet eine partielle Verdunkelung. Auch an einseitig, ohne Deckglas aufliegenden Tropfen sah ich bei p-Diacetyl-dioxystilben, p-Phenylbenzalanisidin und Dioxydibenzalcyklopentanondibenzoat u. a. eine partielle Pseudoisotropie. Anisalaminobiphenyl bildet eine kristallinische Flüssigkeit, die in der Nähe des Uebergangspunktes zur amorphen Flüssigkeit pseudoisotrop ist, bei tieferer Temperatur aber sich umlagert und durch Kristalltropfen das Gesichtsfeld aufhellt, weil die kühle, zähere Flüssigkeit nicht mehr vom Glase angezogen wird. Aus Aethoxybenzal-α-methylzimtsäureäthyl- und -propylester gehen zwei pseudoisotrope kristallinische Flüssigkeiten von verschiedener Zähigkeit und Doppelbrechung hervor.

Die Erscheinung der Pseudoisotropie wird am besten durch die Annahme erklärt, daß die flüssigen Kristalle optisch einachsig sind; sie entspricht bei festen Kristallen der Verdunkelung von senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Platten, die in der Richtung der Achse betrachtet werden.

Achsenbilder flüssiger Kristalle.

In Verfolgung des Vergleiches zwischen pseudoisotropen Flüssigkeiten und senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Platten habe ich meine neuen Substanzen im konvergenten polarisierten Licht geprüft. Kristallinische Flüssigkeiten geben im allgemeinen im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Nikols kein Bild, abgesehen von einigen Farberscheinungen. Beim Uebergang vom amorph-flüssigen in den kristallinisch-flüssigen und in den kristallinisch-festen Zustand geht ein Schatten über das Gesichtsfeld. Ganz oder teilweise pseudoisotrope Schmelzen liefern dagegen prachtvolle Achsenbilder, die in ihrer Deutlichkeit und Färbung den bekannten Interferenzsystemen fester Kristalle nicht nachstehen[1]). Dabei sind die dunkel-anisotropen Phasen meist ziemlich dünnflüssig, sehr viel flüssiger als die hell-anisotropen Phasen. Es eröffnet sich hier ein Blick in die Kristalloptik flüssiger Körper. Die bisher geprüften Substanzen verhalten sich ziemlich gleich. Zur Beobachtung besonders geeignet sind Anisalaminozimtsäureester, Anisalaminobiphenyl, Azoxybiphenyl, Acetophenonazophenoläthylkarbonat, Aethoxybenzal-

[1]) Vorländer, Zeitschr. physik. Chem. **61**, 169 [1907].

aminobenzoesäureäthylester und Aethoxybenzalamino-α-methylzimtester. An dickerer Schicht sieht man beim Abkühlen und Uebergang des isotropen in den dunkelanisotropen (pseudoisotropen) Zustand ziemlich plötzlich ein schwarzes Kreuz mit konzentrischen farbigen Ringen entstehen. Die Figur entspricht nach vorübergehender Verzerrung dem Achsenbilde optisch-einachsiger fester Kristalle; doch sind die inneren Ringe meist nur kreisähnlich und bei Drehung des Objekts öffnet sich das Kreuz ein wenig wie bei optisch-zweiachsigen Kristallen mit sehr kleinem Achsenwinkel, oder wie bei optisch-einachsigen, nicht ganz einheitlichen Kristallen. Bei Verschiebung des Präparats und beim Aufdrücken mit der Präpariernadel treten mannigfache Verzerrungen der Figur auf, die beim Uebergang in den hell anisotropen Zustand vorübergehend ein den optisch-zweiachsigen Kristallen ähnliches Kurvensystem mit zwei dunklen Austrittspunkten der Achsen annimmt und dann ganz verschwindet. Stellt man die Nikols parallel, so erscheint wie bei festen Kristallen ein weißes Kreuz mit komplementären Farbenringen. Das Achsenbild der zähflüssigen Modifikation des Aethoxybenzalaminomethylzimtesters ist von sehr großer Schärfe und Farbschönheit und vollkommen einachsig. Aenderungen treten auf bei Betrachtung der Figur mit Gips- oder Glimmerplättchen, oder wenn die Schmelze zwischen Objektträger und Deckglas keilförmig ist. Bei der Prüfung mit $^1/_4$-Undul. Glimmerplättchen erwiesen sich alle Substanzen als positiv einachsig wie Quarz. Während der Dauer des Abkühlens bleiben die Achsenbilder im Ruhezustand und unverändert; sie sind also nicht so empfindlich gegen Temperaturerhöhung wie z. B. das Achsenbild vom Gips, welches beim Erhitzen und Abkühlen eigenartige Verwandlungen durchmacht.

Die nicht erwartete Oeffnung des Kreuzes zu Hyperbeln bei Drehung des Objekts könnte man darauf zurückführen, daß die dickere Schicht der Substanz nur teilweise optisch einachsig ist. Ich fand jedoch, daß auch sehr dünne Schichten, bei denen man natürlich nur schwarze Kreuze bezw. Hyperbeln und keine farbigen Ringe sieht, gegen Drehung des Objekts empfindlich sind. Durch Hin- und Herschieben des Präparats ließ sich feststellen, daß die Oeffnung am Kreuz von der Lage des Objekts abhängt, auch von dem Adhäsionsdruck zwischen den Gläsern. In einigen Lagen war die Aenderung durch Drehung äußerst gering. Es läßt sich leicht demonstrieren, daß ein gelinder Druck auf die flüssige Kristallschicht das optisch-einachsige Bild in das optisch-zweiachsige verwandelt. Da feste einachsige Kristalle beim starken Zusammenpressen die gleiche Aenderung

erleiden, so ist die Parallele zwischen den flüssigen und den festen Kristallen eine vollständige.

Die Achsenbilder der flüssigen Kristalle liefern einen exakten Beweis für die Einachsigkeit und überhaupt für die kristallinische Beschaffenheit der Flüssigkeiten. —

Wie will man nun bestreiten, daß es „flüssige Kristalle“ gibt? Was sollen die Emulsionshypothesen, erdacht zur Erklärung einer makroskopisch sichtbaren Trübung, wo doch die flüssigen Kristalle, mikroskopisch betrachtet, klar sind? Es bedarf keineswegs einer be-

Fig. 28.

sonderen Hypothese zur Erklärung der Trübung kristallinischer Flüssigkeiten. Sieht doch der Chemiker Hunderte von Flüssigkeiten kristallinisch erstarren, nicht zu einem klaren Kristall, sondern zu einer undurchsichtigen Kristallmasse, deren Trübung bei Ausschluß von Luftblasen erfolgt und bedingt wird durch die Lichtbrechung der einzelnen, verschieden gerichteten anisotropen Kristalle und Kristallfragmente. Wenn diese Fragmente flüssig sind, so müssen diejenigen Erscheinungen zu Tage treten, welche durch Mikrophotographien erwiesen und makroskopisch sichtbar sind. Lehmann hat mit Recht darauf hingewiesen, daß die Trübung eigentlich selbstverständlich sei[1]). An einheitlichen kristallinischen Flüssigkeiten lassen sich bei mehr als

[1]) „Flüssige Kristalle“ S. 23. Physik. Zeitschr. 8, 42 [1907].

1000facher Vergrößerung keine Tröpfchen oder sonstige schwebende Partikelchen erkennen (Fig. 28), die bei Emulsionen auftreten müßten. Anderseits muß während der Bildung von kristallinischen Tropfen in der amorphen Schmelze eine gewisse Aehnlichkeit mit Emulsionen vorhanden sein, da hier wie dort zwei Flüssigkeiten in feinster Verteilung nebeneinander existieren. Weiter geht der Vergleich aber nicht [1]).

Alle wesentlichen Kennzeichen der festen Kristalle, starke Doppelbrechung, schwarze Kreuze, Achsenbilder, Pleochroismus, Wachstum, Gestalt und Auslöschungsrichtung sind bei den flüssigen Kristallen vorhanden, fehlen aber den Emulsionen. Der Weg, welchen Nernst gelegentlich gewiesen hat, nämlich Zuteilung der Formen des Jodsilbers und Azoxyzimtsäureesters zu den Kristallen und Zuteilung der Tropfen des Azoxyphenoläthers zu den Emulsionen, ist nicht gangbar, denn durch die chemischen Untersuchungen wird der Beweis erbracht, daß die Anisotropie der Azoxyzimtester und der Azoxyphenoläther auf der gleichen molekularen Struktur der Verbindungen beruht. Es bleibt also nichts anderes übrig, als die Existenz der flüssigen Kristalle und der kristallinischen Flüssigkeiten in ihrer verschiedenartigen Gestalt anzuerkennen.

II. Verschiedene Arten von kristallinisch-flüssigen Substanzen.

Enantiotrope und monotrope Substanzen.

Als kristallinisch-flüssig bezeichne ich diejenigen Substanzen, welche beim Schmelzen oder beim Erstarren in den kristallinisch-flüssigen Zustand übergehen, wie er im I. Abschnitt ausführlich geschildert wurde. Schmelzen und Erstarren können die Substanzen in sehr verschiedener Weise, doch findet man unter den vielen Verbindungen, die in den vergangenen Jahren geprüft wurden, leicht zwei Hauptarten heraus. Einige Substanzen verwandeln sich sowohl beim Schmelzen der kristallinisch-festen Phase als auch beim Erstarren der amorphen Flüssigkeit in den kristallinisch-flüssigen Zustand:

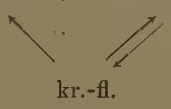
$$\text{kr.-fest} \rightleftarrows \text{kr.-fl.} \rightleftarrows \text{am.-fl.}$$

Sie sind nach der Nomenklatur Lehmanns [2]) enantiotrop sowohl gegen die kristallinisch-feste als auch gegen die amorph-flüssige Phase.

[1]) Vergl. S. 362.

[2]) Molekularphysik I, 119.

Andere Substanzen dagegen schmelzen direkt zur amorphen Flüssigkeit und lassen den kristallinisch-flüssigen Zustand nur auf dem Umwege beim Abkühlen der amorphen Schmelze sichtbar werden:



Sie sind nach Lehmann monotrop gegen die kristallinisch-feste Phase.

Die enantiotrope Art der Umwandlung ist am leichtesten zu erkennen. Man braucht nur eine Probe der Substanz sehr langsam unter dem Mikroskop zum Schmelzen zu erhitzen; p-Azoxyanisol, p-Azoxybenzoesäureester, Dianisalazin u. a. bilden Beispiele dafür. Wenn das Existenzgebiet der kristallinischen Flüssigkeit klein ist (weniger als 2°), so kommt es vor, daß man die kristallinische Flüssigkeit beim Schmelzen übersieht und irrtümlicherweise für monotrop hält.

Die monotrope Art wurde von Schenck[1]) und Schönbeck[2]) beim Acetylcholesterin und von mir bei vielen anderen kristallinisch-flüssigen Substanzen beobachtet[3]). Ein Tropfen (z. B. von Anisalanisidin) erstarrt bald direkt zur kristallinisch-festen Masse, bald wird er kristallinisch-flüssig und erst dann kristallinisch-fest. Der Grund des wechselnden Verlaufs beim Erstarren liegt an der Unterkühlung des Tropfens, welche bei monotropen Substanzen bis zu einem gewissen Grad notwendig ist, um den kristallinisch-flüssigen Zustand zu erreichen. Da nun die Unterkühlung von sehr verschiedenen äußeren Bedingungen, von der Temperatur des Tropfens und seiner Umgebung, von der Größe und Form des Tropfens, von der Berührungsfläche mit dem Glase u. a. abhängt, so bleibt es oft dem Zufall überlassen, ob man die Substanz als kristallinisch-flüssig erkennt oder nicht. Es kommt hinzu, daß monotrope Substanzen im Gegensatz zu den enantiotropen nur einen scharfen Schmelzpunkt haben, beim Schmelzen also keine trübe Zwischenphase bilden. Im Schmelzpunktröhrchen wird das geschmolzene Anisalanisidin wegen der großen Berührungsfläche mit dem Glase bei Unterkühlung mit

---

[1]) „Kristallinische Flüssigkeiten" S. 44.

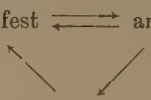
[2]) Dissertation. Marburg 1900.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **57**, 358 [1906]. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1415 u. 4527 [1907].

Eis nicht kristallinisch-flüssig. Bei monotropen Substanzen kann man demnach in den meisten Fällen die beiden Erstarrungspunkte kaum bestimmt angeben, die sich bei enantiotropen Substanzen direkt messen lassen. Für Mikroprojektion benutze ich das monotrope Anisal-p-aminoacetophenon und zeige damit, daß es beim Erstarren nicht kristallinisch-flüssig, sondern direkt kristallinisch-fest wird, solange noch Teile der kristallinisch-festen Phase vorhanden sind, und lasse dann einen isolierten Teil der Masse nach völligem Schmelzen kristallinisch-flüssig erstarren.

Die Mehrzahl der kristallinisch-flüssigen Substanzen ist monotrop kristallinisch-flüssig gegen die kristallinisch-feste und enantiotrop gegen die amorph-flüssige Phase, wie im Diagramm oben mit Pfeilstrichen angedeutet wurde.

Mitunter geht der Uebergang vom amorph-flüssigen in den kristallinisch-festen oder kristallinisch-flüssigen Zustand fast gleichzeitig vor sich und man sieht, wie die flüssigen Kristalle sich an der Oberfläche des festen Kristalls zuerst ansetzen und ihn einhüllen, etwa wie feste Kristalle aus Lösungen sich am Rande, am Glase des Gefäßes entwickeln. Oder die kristallinisch-flüssige Phase wird beim Anwärmen, anstatt zu schmelzen, kristallinisch fest; sie erscheint monotrop gegen die kristallinisch-feste und die amorph-flüssige Phase:



Man kann z. B. die Kondensationsprodukte aus α_1-Naphtoläthyläther-α_2-aldehyd und Phenetidin bezw. Aminoacetophenon bis auf Zimmertemperatur im kristallinisch-flüssigen Zustand abkühlen und stundenlang darin erhalten; erhitzt man dann gelinde, so wird die kristallinische Flüssigkeit fest. Der Vorgang ist der gleiche bei der Einleitung der festen Kristallisation aus dem unterkühlten amorph-flüssigen Zustand durch Erwärmen (z. B. bei Tetraphenylpropylen, p-Dioxydiphenylsulfon-diacetat oder Dianisylketazin) und bei der polymorphen Umwandlung der einen zur anderen kristallinisch-festen Form.

Für Auffindung und Nachweis kristallinisch-flüssiger Substanzen ist die Unterkühlung der amorphen Schmelze von der größten Wichtigkeit. Man beobachtet bei stärkerer Vergrößerung kleine, nur an einer Glasfläche sitzende Tropfen, die beim Abkühlen je nach Lage und

Größe einen verschiedenen Grad von Unterkühlung erleiden. Diejenigen Tropfen bieten am meisten Möglichkeit kristallinisch-flüssig zu erstarren, die am längsten amorph-flüssig bleiben; man behält sie zwischen gekreuzten Nikols bei wenig aufgehelltem Gesichtsfeld im Auge, und findet so z. B. bei Anisalaminobenzoesäureäthylester, Dicuminal-p-phenylendiamin und vielen anderen eine kristallinisch-flüssige Phase, die sonst nicht zu sehen ist. Es kommt oft vor, daß unterkühlte Tropfen nicht wieder erstarren und stundenlang, ja sogar tagelang flüssig bleiben, oder daß sie zwar kristallinisch-flüssig werden, aber einer sphärokristallinisch-festen Form täuschend ähnlich aussehen. Eine Entscheidung zwischen fest und flüssig ist alsdann nicht möglich, zumal wenn man das Tröpfchen nicht mit der Präpariernadel erreichen kann. Lehmann schmilzt die zu prüfende Substanz mit Zucker zusammen[1]), um die Tröpfchen ganz von den Glasflächen freizuhalten; die kristallinisch-flüssigen Phasen von p-Azophenetol, p-Azoanisol und p-Azobenzoesäureäthylester[2]) werden bei diesem Verfahren sichtbar.

Die Bildung der labilen Modifikationen der kristallinisch-festen Substanzen wird durch Unterkühlung in ähnlicher Weise begünstigt, was schon vor längerer Zeit Zincke[3]) beim Benzophenon und Lehmann[4]) bei mehreren anorganischen und organischen Verbindungen nachgewiesen haben[5]). Zur Demonstration eignen sich nach meinen Versuchen[6]) p-Dimethoxybenzophenon, p-Methoxydimethylaminoazobenzol oder Nitrosodimethylanilin. Die Polymorphie ist unter den kristallinisch-festen Substanzen viel weiter verbreitet, als man bisher geglaubt hat. Es gibt Klassen von Verbindungen, Oxyazoverbindungen, Sulfoxyde, Sulfone u. a., bei denen das Fehlen von dimorphen oder polymorphen Formen eine Seltenheit ist. Benzolazo-β-naphtol bildet drei oder vier kristallinisch-feste Modifikationen.

In einigen Fällen wird die fehlende kristallinisch-flüssige Form bei chemisch verwandten Substanzen durch eine zweite kristallinisch-feste Form[7]) ersetzt.

---

[1]) Ann. d. Physik (4), **21**, 189 [1906].
[2]) Vorländer, Zeitschr. physik. Chem. **57**, 359 [1906].
[3]) Liebigs Ann. **159**, 377 [1871].
[4]) „Molekularphysik", „Kristallanalyse" und „Flüssige Kristalle".
[5]) Vergl. auch Schaum, Liebigs Ann. **300**, 205 [1898] u. **308**, 18 [1899].
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1419 [1907].
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1422 [1907].

Vergleich von: am.-fl. ⟶ kr.-fl. ⟶ kr.-fest
mit: am.-fl. ⟶ kr.-fest I ⟶ kr. fest II.

kr.-fl. ⟶ kr.-fest	kr.-fest I ⟶ kr.-fest II
p-Azoxyphenoläther	p-Azoxyphenoxyessigester
p-Aethoxybenzalazin	p-Phenoxybenzalazin
Phenetol-azo-α-naphtolbenzoat	Phenetol-azo-α-naphtolacetat
Phenetol-azo-1,4,5-xylenolbenzoat	Phenetol-azo-1,4,5-xylenolacetat
Dibenzoylazo-m-kresol	Diacetylazo-m-kresol
Silberjodid	Quecksilberjodid

Der Schmelzpunkt von kristallinisch-fest II liegt höher als der von kristallinisch-fest I, was sehr gut unter dem Mikroskop an den nebeneinander liegenden Formen zu sehen ist. Bei anderen Beispielen scheint es sich weniger um einen Ersatz der flüssigen durch feste Phasen als vielmehr um einen Fortfall der flüssigen Form zu handeln, so daß die zwei festen Formen übrig bleiben, die an sich schon vorhanden sind. Die kristallinisch-flüssigen Formen des Anisalanisylhydroxylamins und Anisalphenetylhydroxylamins fehlen dem Benzalanisylhydroxylamin und dem Anisalphenylhydroxylamin; die zwei kristallinisch-festen Formen aber sind sowohl bei ersteren als auch bei letzteren Verbindungen trotz der Strukturverschiedenheit sichtbar.

Besonders interessant sind die Verhältnisse, wenn ein und dieselbe Verbindung neben der kristallinisch-flüssigen Phase noch mehrere kristallinisch-feste Modifikationen bildet[1]). Enantiotrop miteinander verknüpft sind die verschiedenen Phasen beim Aethylkarbonat des p-Azophenols:

am.-fl. ⇄ kr.-fl. ⇄ kr.-fest I ⇄ kr.-fest II;

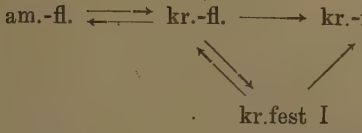
teils enantiotrop, teils monotrop beim Azoxyanisol[1]) und Anisalphenetylhydroxylamin:

am.-fl. ⇄ kr.-fl. ⇄ kr.-fest II
↘ ↗
kr.-fest I

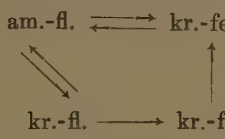
oder enantiotrop gegen die eine und monotrop gegen die andere feste

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **18**, 466 u. Ann. d. Physik **41**. 533 [1890].

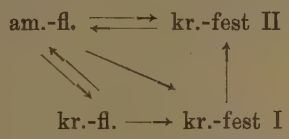
Form beim Benzoat und Aethylkarbonat des Phenetolazophenols:



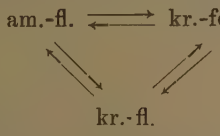
oder in anderer Folge beim Anisalanisylhydroxylamin:



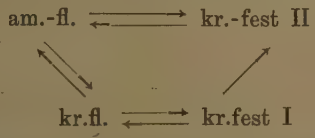
oder je nach der Unterkühlung unter Umgehung der kristallinisch-flüssigen Form beim Diacetat des p-Dioxydibenzal-cyklopentanons und beim Acetophenonazophenolacetat:



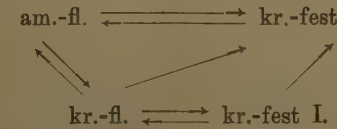
Zuweilen hat es den Anschein, als ob die beiden flüssigen Phasen mit der festen Phase enantiotrop verknüpft wären nach dem Diagramm



Doch hat sich bisher stets die eine feste Form in zwei zerlegen lassen; z. B. beim Acetophenonazophenolbenzoat:



oder unter Umgehung der einen festen Form beim Anisolazophenolacetat



Auch Kombinationen der verschiedenen Fälle sind an ein und derselben Verbindung vorgekommen.

Um den Einfluß der Unterkühlung auf die Bildung der zwei kristallinisch-festen Formen aus der kristallinisch-flüssigen Schmelze und die verschiedene Farbe zu zeigen, benutze ich p-Azoxyanisol, dessen eine feste Form im reinen Zustande fast weiß aussieht, während die andere zitronengelb ist. Ebenso wie die monotropen kristallinisch-flüssigen Modifikationen durch Unterkühlung aus der amorphen Flüssigkeit, so werden hier die monotropen kristallinisch-festen Modifikationen durch Unterkühlung aus der kristallinischen Flüssigkeit erzeugt. Ein schönes Demonstrationspräparat ist auch Acetophenonazophenolbenzoat, dessen feste Form I blaß orange und Form II dunkel bräunlich orange gefärbt ist.

Je nach der Einführung verschiedener Radikale, Methyl, Aethyl, Acetyl, Benzoyl oder auch je nach der Mischung und Verunreinigung kann eine Substanz bald monotrop, bald enantiotrop kristallinisch-flüssig auftreten. Dieses Verhalten stimmt mit der Theorie[1]) überein, nach welcher „zwischen der Enantiotropie und der Monotropie dimorpher Stoffe ein Wesensunterschied nicht besteht". Der Uebergangspunkt von der amorph-flüssigen zur kristallinisch-flüssigen Phase liegt bei enantiotrop kristallinisch-flüssigen Substanzen oberhalb, bei monotrop kristallinisch-flüssigen Substanzen unterhalb des Uebergangspunktes zur kristallinisch-festen Phase; er wird demnach bei den monotropen Substanzen sichtbar, wenn die amorphe Flüssigkeit hinreichend unterkühlt ist.

Ueberblickt man das bisher gesammelte Material, so ergibt sich, daß das Vorkommen der kristallinisch-flüssigen Phasen der Dimorphie und Polymorphie im kristallinisch-festen Zustande an die Seite zu stellen ist, einmal im Auftreten von monotropen und enantiotropen Formen, sodann in der Abhängigkeit der labilen Formen von der Unterkühlung. Anderseits kann die kristallinische Flüssigkeit aber auch die Rolle der amorphen Flüssigkeit übernehmen. Die Bedingungen zur Umwandlung der verschiedenen Aggregatzustände sind die gleichen.

Substanzen mit zwei kristallinisch-flüssigen Phasen.

Dreifacher Schmelzpunkt; Polymorphie der Flüssigkeiten.

Der Vergleich der kristallinisch-flüssigen mit den kristallinisch-festen Formen führt weiter zu der Annahme, daß der Polymorphie in

[1]) Vergl. Schenck, „Kristallinische Flüssigkeiten" S. 45.

festem Zustande auch eine Polymorphie im flüssigen Zustande entsprechen muß. In der Tat ist es gelungen, bei einer Anzahl von Verbindungen zwei kristallinisch-flüssige Modifikationen nachzuweisen, die sich durch ihre Kristallform, Tropfen und Stäbchen, durch verschiedene Zähigkeit und andere Eigenschaften unterscheiden. Rein enantiotrop ist der von Vorländer und R. Wilke gefundene Anisal-p-aminozimtsäureäthylester. Die Verbindung kann leicht aus Anisaldehyd und p-Aminozimtsäureester dargestellt werden und hat einen dreifachen Schmelzpunkt bezw. Uebergangspunkt[1]):

$$\text{kr.-fest} \underset{}{\overset{}{\rightleftharpoons}} \text{kr.-fl. II} \underset{}{\overset{}{\rightleftharpoons}} \text{kr.-fl. I} \underset{}{\overset{}{\rightleftharpoons}} \text{am.-fl.}$$

$$\underset{\text{1. Schmelzp.}}{108^0} \qquad \underset{\text{2. Schmelzp.}}{117^0} \qquad \underset{\text{3. Schmelzp.}}{136^0}$$

Sie ist in der Hitze sehr beständig und zu Versuchen jeder Art so geeignet, wie kaum eine andere kristallinisch-flüssige Substanz. Beim Erhitzen der faserig kristallinisch-festen Form zwischen gekreuzten Nikols entsteht zuerst die kristallinisch-flüssige Form II als strahlige, zähflüssige Masse (vergl. Fig. 23). Diese schmilzt dann zur dünnflüssigen, in Tropfen kristallisierenden und pseudoisotropen Form I, und schließlich wird letztere amorph-flüssig. Noch schöner kommen die Erscheinungen zu Tage beim Rückwege, beim Erkalten der amorphen Schmelze[2]). Es bildet sich zunächst die pseudoisotrope Form I neben der amorph-flüssigen, beide getrennt durch eine helle Grenzschicht (vergl. Fig. 26), in dünner Schicht gleichmäßig dunkel aussehend und nur durch Druck mit der Präpariernadel zu unterscheiden. In dickerer Schicht ist die kristallinisch-flüssige Form I partiell pseudoisotrop (halbdunkel); bei Mikroprojektion mit Bogenlampe geht von der Nadelspitze aus beim Aufdrücken ein großes schwarzes Kreuz in Richtung der Nikolschwingungsebenen durch das ganze Gesichtsfeld. Man läßt nun weiter abkühlen und sieht die in flüssigen Stäbchen kristallisierende Form II auftreten, die bald zur geschlossenen flüssigen Kristallmasse auswächst. Die Form II läßt sich nahezu bis auf Zimmertemperatur unterkühlen und wird dabei äußerst zähflüssig. Nur allmählich erscheinen in ihr die faserigen Kristalle der festen Form. Um letztere zu zeigen und den Uebergang zu beschleunigen, erwärmt man die Grenzschicht zwischen kristallinisch-fest und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 57, 361 [1906].

[2]) Die Bezeichnung der Reihenfolge mehrerer fester und flüssiger Phasen mit Zahlen beruht auf der Beobachtung der erkaltenden amorphen Flüssigkeiten.

kristallinisch-flüssig II mit sehr kleinem Flämmchen; die kristallinisch-feste Phase beginnt so in der Wärme rasch zu wachsen und die kristallinisch-flüssige Form zu verzehren. Nach Zusatz von wenig Bromnaphtalin oder Olivenöl zum Anisalaminozimtsäureester bleiben die beiden kristallinisch-flüssigen Phasen getrennt sichtbar. I gibt deutlichere Tropfen, II Stäbchen und andere stern- und kreiselförmige Kristallviellinge; mit etwas mehr Olivenöl bilden sich Kristallfäden und -würmer (Fig. 18 und 19).

Beim Erhitzen des Esters im Schmelzröhrchen kann man nur Anfang und Ende des Schmelzens, den ersten und dritten Schmelzpunkt erkennen; der mittlere Uebergangspunkt bleibt fast unsichtbar. Um die drei Schmelzpunkte bezw. Uebergangspunkte zu bestimmen, bringt man eine Probe der Substanz zwischen zwei Deckgläschen, schmilzt und verteilt sie gleichmäßig zwischen den Gläsern und erhitzt die kristallinisch-feste Schicht in einem weiten Glasrohre als Luftbad. Letzteres wird bedeckt, um die Luftströmung zu vermindern und möglichst tief in ein mit Rührer versehenes Schwefelsäure- oder Oelbad eingetaucht. Ein Thermometer befindet sich im Luftbad dicht neben dem Deckgläschen und ein zweites Thermometer im Oelbad. Bei Beobachtung der Schicht zwischen den Deckgläschen im durchscheinenden Lichte findet man den ersten Schmelzpunkt des Anisalaminozimtesters bei 108° (Uebergang der kristallinisch-festen in eine durchsichtige, flüssige Kristallmasse), den zweiten Schmelzpunkt bei 117 bis 118° (Uebergang der durchsichtigen in eine trübe opaleszierende Masse unter plötzlichem Dünnflüssigwerden und Zusammenlaufen der Schmelze) und den dritten Schmelzpunkt bei 136°. Dieses Verfahren der Schmelzpunktbestimmung [1]) ist für alle kristallinisch-flüssigen Substanzen sehr zu empfehlen und gibt bei passender Versuchsanordnung dieselben Zahlen wie bei Bestimmung im Schmelzröhrchen.

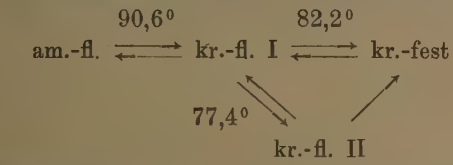
Weitere Substanzen mit dreifachem Schmelzpunkt sind p-Phenylbenzalaminozimtester, Aethoxybenzalaminobenzoesäureäthylester (Vorländer und Bertleff); Anisolazozimtsäureester; p-Acetoxybenzol-azozimtsäureester (Vorländer und Wilke), gewonnen durch Diazotierung von p-Aminozimtsäureäthylester, Kuppelung der Diazoverbindung mit Phenol und Methylierung bezw. Acetylierung des Oxyazofarbstoffes; p-Azoxybromzimtsäureäthylester (Vorländer und Hansen), erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumacetat auf das Tetrabromid des Azoxyzimtsäureesters.

[1]) Vergl. Kuhara und Chikashigé, Chem. Centr. 1900, I, 241.

Anders als diese Verbindungen verhält sich das von F. M. Jaeger[1]) dargestellte und von Lehmann[2]) genauer untersuchte Cholesterincaprinat.

„Kühlt man die isotrope Schmelze ab, so entsteht bei 90,6° die fließend-kristallinische Modifikation I, welche nur geringe Doppelbrechung besitzt und relativ leichtflüssig ist. Sie erstarrt normal bei 82,2° und entsteht auch bei dieser Temperatur beim Wiedererwärmen der festen Kristalle. Aehnlich wie eine isotrope Schmelze, läßt sie sich aber auch unterkühlen und geht dann etwa bei 77,4° in die stärker doppelbrechende, in größeren Individuen auftretende und wesentlich zähere Modifikation II über. Umgekehrt verwandelt sich diese beim Wiedererwärmen bei derselben Temperatur (77,4°) zurück in die Modifikation I. Letztere ist somit zwischen 90,1° und 82,2° enantiotrop in Bezug auf die feste Modifikation, zwischen 82,2 und 77,4° aber monotrop in Bezug auf die feste, und enantiotrop in Bezug auf die fließend-kristallinische Modifikation II. Diese ist unterhalb 77,4° enantiotrop in Bezug auf Modifikation I, aber monotrop in Bezug auf die feste Modifikation“ [3]).

Diese beim Cholesterincaprinat beobachteten Uebergänge lassen sich etwa durch folgendes Diagramm veranschaulichen:



Der Uebergangspunkt 77,4° wurde mit Hilfe einer bei dieser Temperatur auftretenden interessanten Farberscheinung bestimmt[4]), welche „an das Schillern von Schmetterlingsflügeln“ erinnernd, in gewöhnlichem, reflektiertem Licht zu sehen und den meisten Cholesterinderivaten, auch einigen Phytosterinderivaten eigen ist. Diese Farben fehlen allen anderen, auf synthetischem Wege von mir dargestellten kristallinisch-flüssigen Substanzen und sind daher keinesfalls im allgemeinen charakteristisch für Uebergänge in den kristallinisch-flüssigen Zustand. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß bei der Acylierung des op-

[1]) Rec. de Tav. Chim. Pays-Bas **24**, 334 [1906]. Akad. der Wissensch., Amsterdam 1906, 359.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **56**, 750 [1906].

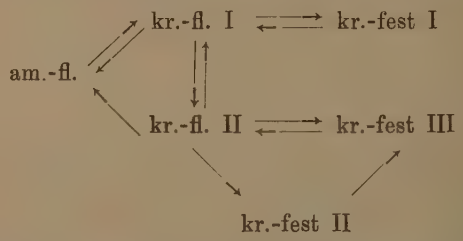
[3]) „Lehmann, Schulze und Müller“. Schreiber, Eßlingen 1907, S. 48.

[4]) Backhuis Roozeboom, Ann. d. Physik (4) **21**, 389 Anm. [1906].

tisch-aktiven Cholesterins ein Gemenge von optisch-aktiven isomeren Acylderivaten entsteht, und daß die Ausscheidung des eigenartigen Gemenges Anlaß zur Färbung gibt. Die optische Deutung der Farben als Folge einer Suspension steht damit im Einklang [1]). Allerdings kann man dagegen einwenden, daß isomere Verbindungen in jedem Verhältnis miteinander mischbar sein und keine Suspension kleinster Teilchen bilden werden. Der Einfluß, welchen optisch-aktive Atomgruppen auf den kristallinisch-flüssigen Zustand haben, ist noch zu untersuchen. Da von den kristallinischen Flüssigkeiten nur die pseudoisotropen ein Achsenbild geben, so kann man nach meinen Versuchen den Uebergang zu den pseudoisotropen Phasen auch im konvergenten polarisierten Licht erkennen am plötzlichen Auftreten und Verschwinden des Achsenbildes.

Ein dem Cholesterincaprinat ganz ähnliches Diagramm findet man bei den zwei kristallinisch-flüssigen Phasen des Anisalaminozimtsäuremethylesters (Vorländer und Wilke).

Sehr kompliziert können die Verhältnisse werden, wenn neben den Umlagerungen im kristallinisch-flüssigen Zustande noch solche von mehreren kristallinisch-festen Modifikationen hergehen. Für den p-Azozimtsäureäthylester [2]) ließen sich bisher folgende Uebergänge mikroskopisch verfolgen:



In jüngster Zeit habe ich Substanzen beobachtet, welche wahrscheinlich drei kristallinisch-flüssige Phasen bilden: Azoxy-α-methylzimtsäureäthylester und Benzoat des Oxybenzalaminozimtsäureäthylesters. Aus diesen Verbindungen entsteht beim Aufschmelzen eine partiell pseudoisotrope, kristallinische Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen in Stäbchen umlagert. Nach den Stäbchen folgt in der Hitze noch eine pseudoisotrope kristallinische Flüssigkeit. Außerdem sind bei dem Azoxymethylzimtester minde-

[1]) Physik. Zeitschr. **7**, 728 [1906].
[2]) Vorländer und Hansen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1427 [1907].

stens drei kristallinisch-feste Phasen vorhanden, so daß in diesem Ester das phasenreichste Gebilde vorzuliegen scheint, welches man bisher kennt.

Damit nicht zu verwechseln sind scheinbare Uebergänge, welche an Mischungen von zwei Substanzen zuweilen auftreten, indem eine Substanz nach der anderen schmilzt bezw. erstarrt. Wesentlich für die polymorphe Umwandlung sind Einheitlichkeit der ursprünglichen Kristalle im festen Zustand, Konstanz der Eigenschaften bei verschiedener Darstellung bezw. Reinigung, und Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop. Gleichwohl ist eine Entscheidung, ob die Substanz aus einem Gemenge von zwei Formen besteht, oder ob während des Erhitzens eine Umwandlung stattgefunden hat, oft schwer zu treffen; z. B. bei der Anisalaminobenzoesäure.

Sublimieren und Verdampfen im kristallinisch-flüssigen Zustande.

Wenn die Verdampfung einer Substanz aus dem kristallinisch-festen Zustande vor dem Schmelzen eintritt, so spricht man von Sublimation. Bei der weitgehenden Parallele zwischen den kristallinisch-festen und den kristallinisch-flüssigen Substanzen war zu erwarten, daß auch unter den letzteren solche existieren würden, welche aus dem kristallinisch-flüssigen Zustande verdampfen und bei gewöhnlichem Druck in denselben übergehen, ohne zu schmelzen. Schenck[1]) hat den Versuch gemacht, p-Methoxyzimtsäure unter weniger als 1 mm Druck zu destillieren. Die Säure blieb dabei im anisotropen, trübflüssigen Zustand. „Man kann also unter diesen Umständen das Sieden flüssiger Kristalle beobachten.“ In jüngster Zeit sind mir mehrere Substanzen begegnet, welche in der Hitze bei Atmosphärendruck einen zweiten Schmelzpunkt überhaupt nicht haben, weil sie vor dem völligen Schmelzen verdampfen: Bis-p-nitrobenzal-p-phenylendiamin, Bisphenylbenzalphenylendiamin, Aethylkarbonat und Benzoat des Phenolazozimtsäureäthylesters. Verreibt man einige Kristalle des Nitrobenzalphenylendiamins zwischen zwei Deckgläschen und erhitzt, so entsteht die enantiotrop kristallinisch-flüssige Phase, und diese sublimiert dann von dem unteren heißeren nach dem oberen kühleren Deckglase, ohne selbst bei raschem und starkem Erhitzen über dem Gebläse amorph-flüssig zu werden. Nur Zersetzung und Bräunung tritt ein. Man kann zeigen, daß der ge-

[1]) „Kristallinische Flüssigkeiten“ S. 15.

suchte Klärungspunkt erreicht wird, wenn man die Substanz unter erhöhtem Druck erhitzt. Man füllt zu diesem Zweck die Schicht zwischen den Deckgläsern ganz mit geschmolzener und wieder erstarrter Substanz an und erhitzt einen in der Mitte liegenden Teil, der nun vom kristallinisch-flüssigen in den amorph-flüssigen Zustand übergeht, weil er sich gleichsam im geschlossenen Gefäß unter dem Druck des eigenen Dampfes befindet. Andere Verbindungen, wie Di-p-methylbenzal-p-phenylendiamin, Dianisalphenylendiamin und p-Nitrobenzal-p-aminobenzoesäure sublimieren aus dem kristallinisch-flüssigen Zustand und schmelzen bei stärkerem Erhitzen zur amorphen Flüssigkeit. Bei p-Methylbenzal-p-aminobenzoesäure läßt sich das Sublimieren sowohl aus dem kristallinisch-festen, als auch aus dem kristallinisch-flüssigen Zustand verfolgen. Auch auf diesem Gebiete besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand.

Erweiterung des Existenzgebiets und Entstehung kristallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen.

Lange Zeit hat man geglaubt, daß Azophenoläther im Gegensatz zu Azoxyphenoläthern nicht kristallinisch-flüssig sind. Lehmann gelang es jedoch, einmal durch Suspendierung kleiner Tropfen in Glyzerin, sodann durch Mischung von p-Azophenetol mit p-Azo-anisol die kristallinisch-flüssige Natur der Aether nachzuweisen [1]).

Ein anderer Fall, bei welchem die Mischung der Substanzen den kristallinisch-flüssigen Zustand hervorruft, begegnete mir bei der Darstellung der Anisalpropionsäure [2]) aus Anisaldehyd und Propionsäureanhydrid oder Propionsäureester. Wenn man die rohe Anisalpropionsäure aus Wasser umkristallisiert, so erhält man aus den ersten Auszügen mit wenig heißem Wasser eine kristallinisch-flüssige Säure, welche anfangs für eine einheitliche Verbindung gehalten wurde, da sie auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser ihre Eigenschaften behielt, doch ergab sich bald, daß die Säure nur im unreinen Zustande kristallinisch-flüssig blieb und aus einer Mischung von Anissäure (Schmelzpunkt 184°) und Anisalpropionsäure (Schmelzpunkt 154°) bestand, von denen jede allein nicht kristallinisch-flüssig ist. Stellt man sich durch Verreiben abgewogener Mengen der beiden

[1]) Ann. d. Physik (4) **21**, 189 [1906].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1966 [1907].

Säuren Mischungen verschiedenen Gehaltes her, so findet man das Säuregemisch innerhalb weiter Grenzen kristallinisch-flüssig, am vollständigsten zwischen 65 % der einen und der anderen Säure. Ohne zu verreiben, kann man auch Proben der Säure nebeneinander schmelzen; an der Berührungsstelle erkennt man die leicht sublimierenden, langen, zuweilen gekrümmten Nadeln der Anissäure, die vierseitigen Tafeln der Anisalpropionsäure, dann die zunächst isotrope Schmelze zwischen beiden, und beim Abkühlen die in Tropfen kristallisierende, oft auch pseudoisotrope Flüssigkeit, welche schließlich zu festen Nadelbüscheln erstarrt. Je dünner die Schmelze zwischen Deckglas und Objektträger ausgebreitet ist, umso deutlicher kann man den kristallinisch-flüssigen Zustand erkennen.

Das kristallinisch-flüssige Gemenge hat je nach Darstellung einen variablen Schmelzpunkt und kann dadurch leicht von einer reinen Substanz unterschieden werden. Gemeinsam mit A. Gahren habe ich zahlreiche andere kristallinisch-flüssige Mischungen von Karbonsäuren geprüft. Die Erscheinung ist abhängig von der chemischen Konstitution der Verbindungen: eine der Komponenten mindestens muß liquokristalline Struktur haben, d. h. Paradisubstitutionsprodukt sein; als andere Komponenten gaben ungesättigte Säuren, Crotonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure und Cinnamenylakrylsäure die günstigsten Resultate. Bei anderen Verbindungen kommt die Erscheinung nicht allzu häufig vor; bei Azinen, Hydrochinonäthern und ungesättigten Ketonen wurde vergebens danach gesucht. Bei Arylidenhalogenanilinen beobachtete Bertleff kristallinisch-flüssige Mischungen. Vielleicht ist eine gewisse Aehnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung der beiden Komponenten von Einfluß.

Wie für die übrigen Erscheinungen an kristallinisch-flüssigen Substanzen, so finden sich auch hier analoge Beispiele unter den kristallinisch-festen polymorphen Körpern. Die labilen kristallinisch-festen Modifikationen des Benzophenons, m-Chlornitrobenzols und der Monochloressigsäure werden nach Untersuchungen von Schaum, Schenck und Schoenbeck[1]) beständiger, wenn sie geringe Mengen von Beimischungen enthalten. Durch den zugesetzten Fremdkörper wird die Unterkühlungsfähigkeit vergrößert, und deshalb kann man die labilen kristallinisch-festen und flüssigen Formen beobachten, welche an sich in reinem Zustande sofort in die stabileren Formen übergehen.

[1]) Dissertation, Marburg 1900.

Man hat die Erscheinung als einen Beweis für die Emulsionshypothese angeführt[1]). Mit der Bildung von Emulsionen hat jedoch die Entstehung der kristallinischen Flüssigkeiten durch Mischung keine Aehnlichkeit. Eine Emulsion — z. B. Phenol und Wasser — zeigt nur eine äußerst schwache Doppelbrechung bezw. Aufhellung der Phenoltröpfchen zwischen gekreuzten Nikols, niemals schwarze Kreuze und keinen Pleochroismus bei Betrachtung mit Polarisator. Es ist indessen wünschenswert, daß Emulsionen anderer Art eingehend studiert werden, besonders um zu zeigen, daß sie vielleicht, abgesehen von dem makroskopischen Klärungspunkte, nicht die geringste Aehnlichkeit mit kristallinischen Flüssigkeiten haben. Hierbei dürften qualitative Unterschiede, besonders im optischen Verhalten und im mikroskopischen Aussehen, nicht weniger entscheidend mitsprechen als quantitative Messungen und Bestimmungen von Umwandlungspunkten.

III. Die molekulare Gestalt der kristallinisch-flüssigen Substanzen.

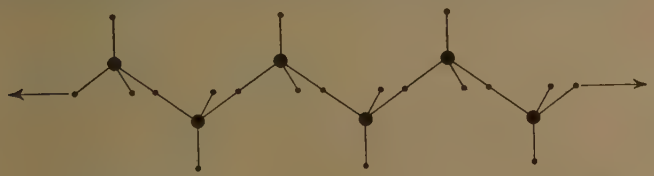
Lineare Gestalt der Moleküle.

Vergebens sucht man nach allgemein gültigen Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und dem Auftreten von zwei und mehr kristallinisch-festen Modifikationen, wenn man die umfangreichen Tabellen in Arzrunis „Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung“ (Braunschweig 1898) durchblättert und die seitdem neu entdeckten polymorphen Verbindungen hinzufügt[2]). Weder die Alkylierung oder Acylierung von Hydroxyl und Aminyl, noch die Gegenwart ungesättigter Gruppen oder die Ortho-, Meta- und Parastellung der Substituenten ist von Belang für die Polymorphie im festen Zustande. Die Stabilität von geringfügigen, etwa durch Temperaturerniedrigung bedingten Aenderungen der molekularen Gestalt ist im starren Zustande offenbar zu mannigfaltig, um Regelmäßigkeiten aufzuweisen. Anders liegen die Verhältnisse bei den kristallinisch-flüssigen Substanzen. Durch die größere Beweglichkeit im flüssigen Aggregatzustande wird die Möglichkeit der Polymorphie beschränkt auf eine kleinere Zahl von Molekülen, die nach Struktur und Zusammensetzung besonders geeignet sind. Hier kommen somit die Beziehungen zu Tage. Die Erfolge mit den Azoxyzimtestern haben mich veranlaßt, dem Zusammenhange zwischen liquokristallinen Eigen-

[1]) E. Bose, Physik. Zeitschr. 8, 347 [1907]; Chem. Zentralbl. 1907 (2), 1373.
[2]) Vergl. auch die Tabelle in Schoenbecks Dissertation, Marburg 1900.

schaften und chemischer Konstitution weiter nachzugehen. Etwa 170 kristallinisch-flüssige Substanzen wurden neu aufgefunden und geprüft. Sie sind weit verbreitet unter den organischen Verbindungen und finden sich besonders bei vielen Benzolderivaten, bei Karbonsäuren, Estern, Phenoläthern, Ketonen, Aminen, Nitroverbindungen, Azinen, Arylidenaminen, Azo- und Azoxyverbindungen u. a. Die Beziehungen zur chemischen Konstitution sind so einfach, daß man jetzt kristallinisch-flüssige Substanzen in beliebiger Anzahl synthetisch darzustellen vermag, während man vor 2 Jahren nur einige wenige Vertreter kannte. Das Resultat der chemischen Untersuchungen läßt sich in dem Satz zusammenfassen: Der kristallinisch-flüssige, anisotrope Zustand wird durch eine möglichst lineare Struktur der Moleküle hervorgerufen[1]). Doch nicht jedes linear gebaute Molekül ist im flüssigen Zustande kristallinisch. Wie überall auf solchem Gebiete physikalischer und chemischer Eigenschaften treffen auch hier mehrere Umstände zusammen. Wir finden im günstigsten Falle einige den Zustand beeinflussende Faktoren heraus, doch es fehlt die Kenntnis, wie die Faktoren miteinander wirken[2]).

Unter den aliphatischen Kohlenstoffverbindungen sind von linearer Struktur die Verbindungen mit normaler, unverzweigter Kette und unter den aromatischen Verbindungen die Parasubstitutionsprodukte. Die aliphatische normale Kohlenstoffkette kann bei Zugrundelegung des Tetraedermodells für den Kohlenstoff eine sehr verschiedenartige Gestalt haben, z. B. ringförmig, spiralförmig und auch zickzackförmig; in letzterem Falle ist die Hauptrichtung der Kette geradlinig:



Aus der Neigung zur Bildung fünf- und sechsgliedriger Ringe schließt man zwar, daß die Kette ringförmig ist; indessen kommt wahrscheinlich den langen aliphatischen Kohlenstoffketten bei höherem Molekulargewicht keine bestimmte Struktur der Kohlenstoffkette zu: sie mag je nach den Bedingungen geradlinig oder auch wurmförmig gekrümmt sein. Es ist nun bemerkenswert, daß die wenigen liquokristallinen

[1]) Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1970 [1907].
[2]) Vergl. Liebigs Ann. **341**, 11 [1905].

aliphatischen Verbindungen, die man kennt, die Seifen, eine solche lange Kohlenstoffkette enthalten: die ölsauren Alkalisalze nach Lehmann, die linolsauren und linolensauren nach Vorländer und Bedford und vielleicht auch die stearinsauren Alkalisalze[1]). Nicht ausgeschlossen erscheint, daß die langkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe kristallinisch-flüssige Modifikationen bilden. Die Untersuchung wird bei den aliphatischen Verbindungen erschwert durch geringe Kristallisationsfähigkeit der Substanzen und durch Mangel an Hilfsmitteln, die mikroskopische Prüfung bei sehr tiefen Temperaturen vorzunehmen. Der letztere Uebelstand soll in nächster Zeit beseitigt werden, und es steht zu erwarten, daß dann auch unter den aliphatischen Verbindungen noch kristallinisch-flüssige entdeckt werden.

Im Gegensatz zu den aliphatischen Verbindungen ist die Kette der aromatischen Parasubstitutionsprodukte auf Grund der Benzolformel als reguläres Sechseck mit in dessen Ebene gelegenen Wasserstoffatomen nicht nur geradlinig, sondern auch ziemlich starr. Eine andere als die folgende lineare Struktur kommt kaum in Betracht für die Paradisubstitutionsprodukte:

para-

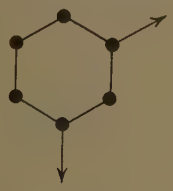
Durch Verknüpfung mehrerer Benzolkerne entstehen gleichfalls Gebilde, die linear sind, sogar dann, wenn man sich die Benzolkerne um die Achse frei drehbar vorstellt:

Der Einfluß der Para-Stellung

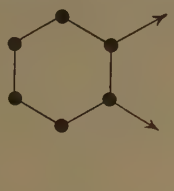
auf den kristallinisch-flüssigen Zustand wird ersichtlich aus dem direkten Vergleich der Paradisubstitutionsprodukte mit den isomeren Meta- und Orthoverbindungen, ferner aus dem Vergleich der Monosubstitutionsprodukte mit den Disubstitutionsprodukten und schließlich aus dem überaus häufigen Vorkommen der kristallinisch-flüssigen Substanzen

[1]) Adami und Aschoff, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1848.

gerade unter diesen aromatischen Verbindungen. Parastellung der Substituenten ist nach meinen bisherigen Erfahrungen die Hauptbedingung für jede Synthese einer kristallinisch-flüssigen Substanz aus Benzolderivaten. Meta- und Orthodisubstitutionsprodukte rufen den kristallinisch-flüssigen Zustand kaum hervor, da sie eine winkelförmige Gestalt haben. Die Substituenten bilden mit Bezug auf den Mittelpunkt des regulären Benzolsechsecks einen spitzen oder stumpfen Winkel:

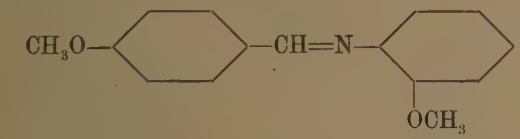


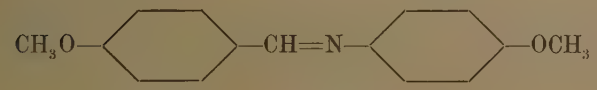
meta-

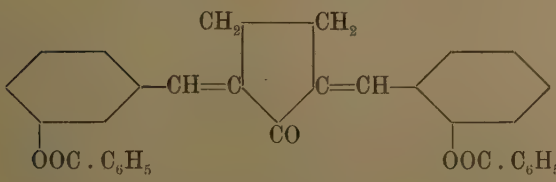


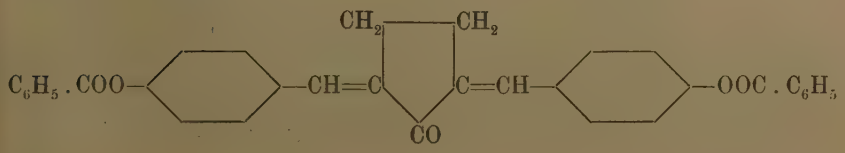
ortho-

Der Prüfung wurden unterworfen die drei isomeren Azoxyanisole, Azoxybenzoesäureäthylester, Azobenzoesäureäthylester, Azoxyzimtsäureäthylester, Methoxybenzalazine, Acetoxybenzalazine, Methoxybenzoesäuren (in Mischungen), Acetoxybenzoesäuren (in Mischungen), Methylbenzalaminobenzoesäuren; ferner die isomeren Anisalanisidine und Dibenzoyldioxydibenzalcyklopentanone:









Nur die Paraverbindungen sind kristallinisch-flüssig. Beim Anisalanisidin genügt schon die Verschiebung von einem Methoxyl von der Para- nach der Orthostellung, um den liquokristallinen Zustand zu vernichten. Unter den Naphtalinderivaten sind nach Versuchen von Vorländer und Wolferts die $\alpha_1\alpha_2$-Derivate Anisalaminonaphtoläthyläther, Phenetolazonaphtoläthyläther, Naphtoläthylätheraldehyd + Anisidin bezw. Phenetidin, Phenetolazonaphtolbenzoat kristallinisch-flüssig, die entsprechenden $\alpha\beta$-Derivate mit Orthostellung der Substituenten aber nicht kristallinisch-flüssig.

Durch Kombination der auf folgender Tabelle angeführten Gruppen in Parastellung wurden kristallinisch-flüssige Verbindungen erhalten:

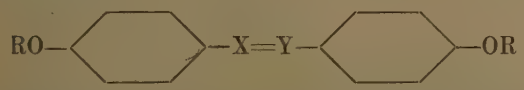
stickstoff-frei	stickstoff-haltig
—O . CH_3	—N=N—
—O . C_2H_5	—N—N— (O)
—O . C_3H_7	—C=N—
—O . CO . CH_3	—C—N— (O)
—O . CO . CH_2CH_3	—C ⋮ N
—O . CO . C_6H_5	—NO_2
—O . $COOC_2H_5$	—NH_2
—O . $COOCH_3$	—$N(CH_3)_2$
—C_6H_5	
—CH_3	
—COOH	
—C : C . COOH	
—C : C . COOR	
—C(: O) . CH_3	
—C : C . C(: O) . R	
—C : C—	
—C ⋮ C—	
—Cl	
—Br	

Man erkennt, wie die Möglichkeit der Kombination fast unbegrenzt erscheint, wenn man mehrere stickstoff-freie und stickstoff-haltige Gruppen in das Molekül einführt und dann die Alphyle und Acyle variiert. Die Tabelle lehrt außerdem, daß der kristallinisch-flüssige Zustand von dem Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Halogen- oder Stickstoffgehalt der Radikale nicht abhängt. Ich erblicke darin einen wesentlichen Beweis für die Annahme, daß der liquokristalline Zustand bedingt wird durch die

räumliche Gestalt der Moleküle. Auf einem ähnlichen Gebiete, der Stereochemie des asymmetrischen Kohlenstoffs, wird die optische Aktivität in gleicher Weise von sauerstoffhaltigen, kohlenstoffhaltigen wie von stickstoffhaltigen Gruppen und Halogenen verursacht. Anderen Faktoren, der verschiedenen Natur der Radikale, bleibt es dabei unbenommen, mitzusprechen. Für die liquokristallinen Eigenschaften ließ sich feststellen, daß die Radikale im einzelnen je nach der Zahl, der Kombination, dem Sättigungszustand u. s. w. sehr ungleich wirken. Am schwächsten sind Methyl und Karboxyl, dann unter den stickstoffhaltigen Radikalen Aminyl, Dimethylaminyl und Nitryl. Sehr auffallend ist, daß zwei gleiche Radikale am Benzolkern, z. B. im Dialphyl- und Diacylhydrochinon, Terephtalsäureester, p-Dinitrobenzol, weniger günstig wirken als zwei ungleiche, z. B. in Nitrobenzoesäure, Alphyl- und Acyl-oxybenzoesäuren. Es deutet dies auf den Einfluß intramolekularer Energiedifferenzen hin. Das Studium kann nicht im entferntesten als abgeschlossen gelten. Eine Beziehung zur sogenannten positiven und negativen Natur der Radikale ergibt sich jedoch keineswegs, und es ist in der chemischen Literatur auch sonst nicht ein einziger Fall bekannt geworden, wo die Zugrundelegung jener Auffassung zu irgend einem experimentell greifbaren Resultate geführt hätte. Die Radikale erscheinen eben je nach den Kombinationen bald positivierend, bald negativierend und haben an sich kein Vorzeichen [1]), welches man ihnen noch immer trotz entgegenstehender Beweise so gerne zuschreibt.

Verkürzung und Verlängerung der Kette.

Bei den aliphatischen Verbindungen steht die Beantwortung der Frage noch aus, wie lang die Kette sein muß, um liquokristallin zu wirken. Bei den aromatischen Verbindungen ergeben sich bezüglich des Einflusses der Kettenlänge einige Beziehungen. Wenn man Verbindungen der Form



das eine OR entzieht, so verschwindet der vordem nachweisbare kristallinisch-flüssige Zustand, z. B. in Anisalanilin, Benzal-anisidin, Benzal-p-phenetidin, Benzalaminoazobenzol, Benzalaminobiphenyl, Benzal-

[1]) Vorländer, Liebigs Ann. **320**, 99 [1902]

anisylhydroxylamin, Benzal-phenetylhydroxylamin, Benzalaminozimtester, Acyl- und Alphylmonooxyazobenzol. In anderen Fällen genügt die Anwesenheit eines disubstituierten Benzolkerns: kristallinisch-flüssig sind Nitrobenzoesäure, Dimethylaminobenzoesäure, Anissäure, Aethoxybenzoesäure, Acyloxybenzoesäuren, Benzalaminobenzoesäure:

Bei diesen Verbindungen mit einem zweifach substituierten Benzolkern zeigt sich aber die geringere kristallinisch-flüssige Neigung darin, daß sie nicht wie die anderen enantiotrop, sondern monotrop kristallinisch-flüssig sind an kleinsten Tröpfchen bei guter Unterkühlung oder nur bei Mischung miteinander. Benzalaminobenzoesäure ist monotrop kristallinisch-flüssig, Anisalaminobenzoesäure dagegen enantiotrop kristallinisch-flüssig. Beide Säuren bilden außerdem zwei oder drei kristallinisch-feste Modifikationen.

Da die Verknüpfung von Benzolkernen zu Biphenylderivaten geradlinig ist, so findet man unter den Biphenylderivaten eine beträchtliche Zahl von kristallinisch-flüssigen Substanzen.

Gattermanns Kondensationsprodukte von aromatischen Aldehyden mit Benzidin sind alle kristallinisch-flüssig, sogar die Dibenzalverbindung

im Gegensatz zu dem minder langen, im übrigen ähnlichen Dibenzalphenylendiamin,

welches nicht kristallinisch-flüssig ist.

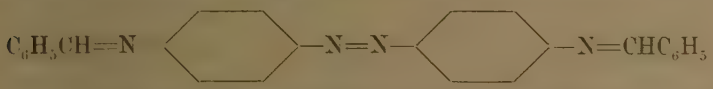
Unter den Alphyl- und Acyl-Derivaten des Dioxybiphenyls fanden Vorländer und Gahren das Dibenzoat und die Einwirkungsprodukte von Chlorkohlensäuremethyl- und -äthylester kristallinisch-flüssig:

Die entsprechenden Alphyl- und Acyl-Derivate des Hydrochinons, z. B.

bieten nur feste Phasen.

Vorländer, Gahren und Bertleff haben eine Anzahl von einfach substituierten Biphenylderivaten untersucht. Fast alle diese Verbindungen erwiesen sich als kristallinisch-flüssig: Azoxybiphenyl, Azobiphenyl, p-Nitrobenzalaminobiphenyl, Anisalaminobiphenyl, Phenylbenzal-anisidin, -phenetidin, -aminobenzoesäureester, -aminoacetophenon, -aminozimtester, -aminoazobenzol, -azin, Phenylbenzoesäure (in Mischungen), Phenylzimtsäure, Diphenyldibenzal-cyklohexanon, p-Acetylbiphenylazin u. s. w. Das Phenyl hat den gleichen Einfluß wie OCH_3 oder OC_2H_5 in Parastellung. Die Aehnlichkeit zwischen Oxalkyl und Phenyl erstreckt sich auch auf die dunkelvioletten Färbungen der Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure, doch nicht auf die physiologische Wirksamkeit, denn nach Versuchen von H. Hildebrandt im Pharmakologischen Institut zu Halle ist Acetylaminobiphenyl kein Antipyretikum wie Acetylphenetidin, sondern es gleicht mehr dem unwirksamen Acetyl-p-aminoacetophenon.

Dem Benzidin an die Seite zu stellen ist das p-Azoanilin (Diaminoazobenzol), dessen Aldehydderivate nach Vorländer und Hansen kristallinisch-flüssig sind, z. B. die Dibenzalverbindung:



Das p-Azoanilin gleicht dem Benzidin auch in der Fähigkeit zur Bildung substantiver Baumwollfarbstoffe.

Ortsbestimmung auf Grund liquokristalliner Eigenschaften.

Liquokristalline Eigenschaften sind an so zahlreichen Parasubstitutionsprodukten nachgewiesen worden, daß man ohne Bedenken umgekehrt aus dem kristallinisch-flüssigen Zustand eines Benzolderivates auf die Parasubstitution schließen darf.

1. Bei der Nitrierung von β-Methylzimtsäure hat G. Schroeter[1]) eine Nitro-β-Methylzimtsäure erhalten, welche bei der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1090 [1904]; **40**, 1589 [1907]; **41**, 5 [1908].

Oxydation p-Nitrobenzoesäure ergibt. In Uebereinstimmung damit wird die Säure bei Mischung mit Cinnamenylakrylsäure kristallinisch-flüssig[1]).

2. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Biphenyl hat Adam ein Acetylbiphenyl gewonnen, welches in Beilsteins Handbuch[2]) als Metaderivat bezeichnet ist, da es durch Oxydation aus m-Aethylbiphenyl entstehen und in m-Phenylbenzoesäure übergehen soll. Das Azin dieses Acetylbiphenyls ist jedoch kristallinisch-flüssig, es kann also nur ein Paradisubstitutionsprodukt sein. Für das analoge Chloracetylbiphenyl ist durch Oxydation zu p-Phenylbenzoesäure bereits nachgewiesen worden[3]), daß das Acyl in die Parastellung zum Phenyl tritt. Die Angaben von Adam beruhen auf Irrtum.

3. Durch Destillation von essigsaurem Natrium haben Döbner und John[4]) ein Xylenol gewonnen, dessen Konstitution noch unsicher war. Durch Kuppelung mit diazotiertem Phenetidin entsteht nach Versuchen von Wolferts ein Oxyazofarbstoff, dessen Benzoylderivat kristallinisch-flüssig ist; das Xylenol muß also eine unbesetzte Parastellung enthalten. Der Vergleich mit symmetrischem 1, 3, 5-Xylenol hat die Identität des fraglichen mit diesem Xylenol ergeben.

4. In der Dissertation von Lungwitz[5]) wird ein durch Einwirkung von Zimtaldehyd auf p-Phenylendiamin bei 200 bis 220° entstehendes Kondensationsprodukt beschrieben als „Tetrahydrodiphenylpseudophenanthrolin" auf Grund der Beobachtung, daß die Verbindung sich durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr nicht wieder in Zimtaldehyd und Phenylendiamin spalten läßt. Es ist kristallinisch-flüssig (monotrop) und demnach kein Orthokondensationsprodukt. Die Untersuchung ergab, daß Dicinnamyliden-p-phenylendiamin vorliegt, welches sich schon bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung bildet und beim Erwärmen mit stark verdünnter wäßriger Salzsäure quantitativ in die Komponenten zerfällt.

5. Trotz des asymmetrischen Kohlenstoffs müßte das Cholesterin sich mit einer geradlinigen Aneinanderfolge von hydrierten Ringen oder durch eine offene Kette nach Art der Oelsäure den bei anderen Verbindungen bestehenden Beziehungen zwischen chemischer Konstitution

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1966 [1907].
[2]) III, 217.
[3]) III, Erg. 165.
[4]) Dissertation, Halle 1901.
[5]) Dissertation, Halle 1905.

und liquokristallinen Eigenschaften anpassen. Das Hydroxyl des Cholesterins hat in der kristallinisch-flüssigen Beschaffenheit der Acetyl- und Benzoylverbindungen eine entfernte Aehnlichkeit mit einem Phenolhydroxyl (vergl. Tabelle S. 376).

Alphylierung und Acylierung des tautomeren Hydroxylwasserstoffs.

Die Beseitigung der Tautomerie ist nächst der Parastellung der Substituenten von ausschlaggebendem Einfluß auf die liquokristallinen Eigenschaften. Da wo Tautomerie möglich ist, fehlt die kristallinisch-flüssige Phase, also bei p-Oxyazo- und p-Oxyazoxyverbindungen, Oxybenzoesäure, Oxyzimtsäure u. a. Anderseits tritt die kristallinische Flüssigkeit auf, sobald man in denselben Substanzen den tautomeren Wasserstoff durch Alphylierung und Acylierung festlegt. Da die Dioxyverbindungen meist unter Zersetzung schmelzen, so war die Darstellung von halb ätherifizierten Dioxyverbindungen notwendig, welche einen scharfen Schmelzpunkt haben und so auf kristallinisch-flüssige Eigenschaften genau geprüft werden konnten:

Anisolazophenol $CH_3OC_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OH$
Phenetolazophenol $C_2H_5OC_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OH$
Oxybenzalanisidin $HO . C_6H_4 . CH = N . C_6H_4 . OCH_3$
Anisalaminophenol $CH_3O . C_6H_4CH = N . C_6H_4 . OH$
Oxybenzalaminoacetophenon $HO . C_6H_4 . CH = N . C_6H_4COCH_3$
Oxybenzalaminozimtester $HO . C_6H_4 . CH = N . C_6H_4CH : CH . COOR$.

Alle diese Oxyverbindungen sind im Gegensatz zu ihren Alphyl- und Acylderivaten nicht kristallinisch-flüssig.

In den Kondensationsprodukten des Vanillins mit Benzidin und o-Tolidin von Gattermann und Wolfson[1]) stört dagegen weder das freie Phenolhydroxyl, noch die Orthostellung der Substituenten, weil das Benzidin eine so lange und starre Gestalt hat, daß ziemlich gleichgültig ist, was hinzukommt. Bei dem kürzeren Phenylendiamin sind die Kondensationsprodukte mit Vanillin, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd nicht kristallinisch-flüssig; es wird also der beim Oxybenzal-benzidin nicht nachweisbare Einfluß des freien Phenolhydroxyls ersichtlich. Die Derivate aus Piperonal und Anisaldehyd, in denen das Phenolhydroxyl alphyliert ist, bilden sowohl beim Phenylendiamin, als auch beim Benzidin kristallinisch-flüssige Modifikationen.

[1]) Dissertation, Freiburg 1905.

Das zur Tautomerie unfähige alkoholische Hydroxyl hindert nicht: Oxäthyloxybenzalazin ($HOCH_2 . CH_2O . C_6H_4 . CH = N—)_2$ ist nach Gattermann und Biach[1]) kristallinisch-flüssig.

Als Erklärung für den Einfluß des freien Phenolhydroxyls kann man annehmen, daß bei Tautomerie bezw. Verschiebung und Umlagerung des Wasserstoffs eine Unsicherheit in der molekularen Energieverteilung besteht, welche den Molekülen jede beliebige Lage zueinander und keine bestimmte Richtung gibt. Beseitigt man den tautomeren Wasserstoff durch Alphylierung und Acylierung, so erhält das Molekül die zur Bildung der kristallinisch-flüssigen Phase erforderliche Stabilität.

Bei der Esterifizierung der Karbonsäuren haben sich alle denkbaren Fälle eingestellt. Die Esterifizierung wirkt für Anissäure, Methoxyzimtsäure, p-Phenylzimtsäure, p-Nitrobenzalaminobenzoesäure, Anisalpropionsäure, Anisalaminobenzoesäure regelmäßig anti-kristallinisch-flüssig. Für Anisal- und Phenylbenzalaminozimtsäure bedeutet die Ueberführung in den Aethylester vielmehr eine Stärkung; Säure und Ester sind beide kristallinisch-flüssig, und die Aethylester haben zwei kristallinisch-flüssige Phasen. Azoxy- und Azobenzoesäuren, Azoxy- und Azozimtsäuren sind als freie Säuren unschmelzbar oder zersetzen sich allmählich beim Erhitzen; hier kommen die kristallinisch-flüssigen Formen nur durch Esterifizierung heraus.

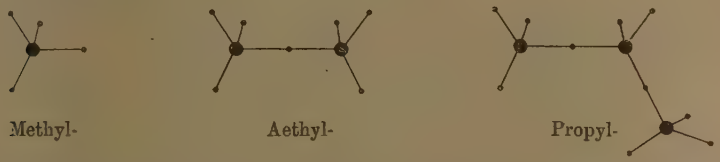
Das dem Phenolhydroxyl verwandte Aminyl (NH_2) ist mir in einer einzigen wenig charakteristischen, weil zersetzlichen kristallinisch-flüssigen Verbindung, im p-Aminobenzalazin begegnet. Deutlicher gestattet die Gruppe $N(CH_3)_2$ den kristallinisch-flüssigen Formen hervorzutreten in einigen Verbindungen aus p-Dimethylaminobenzaldehyd und Phenetidin oder Aminozimtsäureester, ferner im Anisal-p-Aminodimethylanilin und Azodimethylanilin. An Azoxydimethylanilin und Methoxydimethylaminoazobenzol war keine kristallinisch-flüssige Phase aufzufinden. Acylierung der Amine ist wirkungslos; Acetaminobiphenyl, Diacetylbenzidin, Anissäureamid, Anissäureanilid, -phenetid, -anisid und Anisoylaminoacetophenon sind nicht kristallinisch-flüssig.

Wirkung der verschiedenen Alkyle.

Die aliphatischen Ester der Azoxyzimtsäure sind sämtlich kristallinisch-flüssig. Von den Estern der Azoxybenzoesäure ist der

[1]) Dissertation, Freiburg 1902.

Aethylester allein unter allen anderen kristallinisch-flüssig. Aethyl hat von allen Alphylen die längste lineare Struktur, wie die Raumformeln zeigen:



Methyl- Aethyl- Propyl-

Man kann dem Aethyl aus diesem Grunde eine besonders günstige liquokristalline Wirkung zuschreiben. Normalpropyl erweitert, Isopropyl verkleinert das Existenzgebiet der kristallinischen Flüssigkeiten bei Zimtestern. Am Phenolsauerstoff erleichtert Aethyl sehr oft die Bildung der enantiotropen kristallinisch-flüssigen Formen, während Methyl monotrop wirkt und wohl auch die kristallinisch-flüssige Modifikation ganz zum Verschwinden bringt:

Arylidenamine:

	+ Anisidin	+ Phenetidin
p-Dimethylaminobenzaldehyd	kaum kr.-fl.	kr.-fl. monotrop
p-Nitrobenzaldehyd	wahrscheinlich kr.-fl.	kr.-fl. monotrop
1-2-Kresolmethyläther-5-aldehyd	kaum kr.-fl.	kr.-fl. monotrop
p-Nitrozimtaldehyd	kr.-fl. monotrop	kr.-fl. enantiotrop
p-Phenylbenzaldehyd	kr.-fl. monotrop	kr.-fl. enantiotrop

	Methoxybenzal-	Aethoxybenzal-
as-Xylidin	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Aminobenzoesäuremethylester	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Aminobenzoesäureäthylester	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Chloranilin	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Bromanilin	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.

Die Zusammenstellung läßt erkennen, wie die ersten Anfänge des kristallinisch-flüssigen Zustandes sich in monotropen Formen äußern, und wie dann nach Einführung von Aethyl an Stelle von Methyl eine Verschiebung vom monotropen zum enantiotropen Zustand und von der kaum erkennbaren zur deutlich, d. h. auch an größeren Tropfen monotrop sichtbaren Form erfolgt. Ein Einfluß von

Methyl und Aethyl ist bemerkbar beim Vergleich von p-Methoxy-β-methylzimtsäure, welche nur in Mischungen kristallinisch-flüssig ist, mit p-Aethoxy-β-methylzimtsäure, welche enantiotrop kristallinisch-flüssig ist. Ich verdanke die beiden Säuren Herrn Prof. G. Schroeter in Bonn.

Diesen Fällen stehen einige andere gegenüber, wo Methyl und Aethyl ziemlich gleich wirksam sind: Methoxy- und Aethoxybenzoesäure, beide nur in Mischungen kristallinisch-flüssig; ferner Anisalanisidin, Anisalphenetidin und Aethoxybenzalphenetidin sind trotz der Aethyle monotrop.

Ueber Propyl und höhere Alphyle am Phenolsauerstoff fehlen noch Erfahrungen; Dipropylazoxyphenol ist kristallinisch-flüssig. Diamylazoxyphenol ist nach einer Angabe von Gattermann und Ritschke[1]) nicht kristallinisch-flüssig.

Unerwartet war das Resultat einer Untersuchung von Vorländer und Wolferts über Phenoxyverbindungen. Im Gegensatz zu der starken Wirkung des Phenyls bei direkter Bindung am Benzolkern

$$C_6H_5-C_6H_4 \dashrightarrow$$

wirkt Phenyl am Phenolsauerstoff

$$C_6H_5-O-C_6H_4 \dashrightarrow$$

durchaus antikristallinisch-flüssig in einer Reihe von Paraverbindungen: Anisalaminodiphenyläther, Azoxydiphenyläther, Phenoxybenzalazin, Phenoxyacetophenonazin, Phenoxybenzalcyklopentanon. Phenoxybenzoesäure wird in Mischung mit Anissäure kristallinisch-flüssig. Auch bei anderen Substanzen ist ein Ersatz von Alphyl durch Aryl vielleicht deswegen nicht günstig, weil Phenyl räumlich breiter, größer und weniger linear sein dürfte als Aethyl. Dieser Uebelstand würde sich bemerkbar machen, wenn die Bindung mit Phenyl nicht so starr ist wie im Biphenyl. Energetische Differenzen zwischen Phenyl und den anliegenden Elementen mögen hinzukommen. Das auffallendste Beispiel fand ich im Benzylester der Azoxyzimtsäure, der allein im Gegensatz zu den aliphatischen Estern nicht kristallinisch-flüssig ist. Alle Bemühungen, den Benzylester durch Unterkühlung dazu zu zwingen, sind gescheitert; jedoch wird er nach Versuchen von Lehmann in Mischung mit Azoxybenzoesäureäthylester kristallinisch-flüssig, also gleichsam durch Impfen mit einem ähn-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1744 [1890].

lich konstituierten, kristallinisch-flüssigen Stoff. Der schädliche Einfluß von Phenyl ergibt sich ferner aus dem Vergleich folgender Verbindungen:

kr.-fl.	nicht kr.-fl.
$CH_3OC_6H_4 . CH = C(CH_3)—COOH$	$CH_3OC_6H_4 . CH = C(C_6H_5)—COOH$
$CH_3CO . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OR$	$C_6H_5CO . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . OR$
$CH_3CO . C_6H_4 . N = CH . C_6H_4 . OR$	$C_6H_5CO . C_6H_4 . N = CH . C_6H_4 . OR$

Bei den α-Alkyl-Methoxyzimtsäuren tritt der Unterschied zwischen Methyl und Phenyl erst nach der Mischung mit Krotonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure, Anissäure u. a. hervor. Die Mischprobe mit methylierter und äthylierter Säure gelingt, die mit phenylierter ist ergebnislos. Konstruiert man die Raumformeln der Verbindungen mit Tetraedern, so sieht man in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, daß Acetophenonderivate und Alphylzimtsäuren linearer konstituiert sind als Benzophenonderivate und Phenylzimtsäure.

Unwirksam wie Phenyl sind die Reste CH_2COOH und CH_2COOR.

Wirkung der verschiedenen Acyle.

Von der Wirkung der einzelnen am Phenolsauerstoff gebundenen Acyle kann man sich kaum eine Vorstellung machen. Zunächst stößt man auf eine Reihe von Beispielen, in denen Benzoyl wirksam, Acetyl unwirksam ist (I). Sodann kann sich diese Differenz verschieben, indem die nicht kristallinisch-flüssigen Substanzen zur Monotropie und die monotropen zur Enantiotropie aufrücken (II). Bei weiterer Steigerung werden beide enantiotrop, doch erkennt man noch die Differenz an dem kleineren Existenzgebiet der Acetyl- und dem größeren Gebiet der Benzoylverbindungen (III). Es folgen einige Substanzen, bei denen die Differenz nicht groß ist (IV), doch sind die Benzoylderivate deutlicher zu erkennen als die Acetylderivate. Schließlich haben Vorländer und Hansen[1]) aus Anisal-aminophenol und dem isomeren Oxybenzalanisidin Acylderivate gewonnen, bei denen alle Erfahrungen von I bis III sich umkehren, indem hier die Benzoylderivate unter keinen Bedingungen kristallinisch-flüssig werden, die

[1]) Dissertation, Halle 1906.

Acetylverbindungen aber (monotrop) kristallinisch-flüssig sind (V). Zur Prüfung von Phenolen ist daher die Darstellung von Benzoyl- und Acetylderivaten notwendig. Auch das Karboxalkyl ist zu empfehlen, welches mittels Chlorkohlensäureester ebenso leicht einzuschieben ist wie Benzoyl und gewöhnlich diesem ähnlich wirkt. Durchgehend ungünstig hat sich Benzosulfonyl aus Benzosulfurylchlorid erwiesen.

	Acetyl	Benzoyl
	I.	
Phenetolazo-1,3,5-Xylenol	nicht kr.-fl.	monotrop
Phenetolazo-1,4,5-Xylenol	nicht kr.-fl.	monotrop
Phenetolazo-α-Naphtol	nicht kr.-fl.	monotrop
Azo-m-Kresol	nicht kr.-fl.	monotrop
Azo-o-Kresol	nicht kr.-fl.	monotrop
	II.	
Cholesterin	monotrop	enantiotrop
p-Azophenol	monotrop	enantiotrop
Dioxystilben	monotrop	enantiotrop
Dioxytolan	monotrop	enantiotrop
Acetophenon-azo-phenol	monotrop	enantiotrop
Oxyazobenzoesäureäthylester	monotrop	enantiotrop
	III.	
Zimtesterazophenol	enantiotrop	enantiotrop
	136—152°	260° bis Sublimation
Dioxydibenzalzyklopentanon	224—238°	227 bis über 330°
p-Azoxyphenol	163—166°	192 bis über 280°
Oxybenzalazin	185—192°	227 bis ca. 290°
	IV.	
Phenetolazo-m-Kresol	monotrop	monotrop
Phenetolazo-o-Kresol	monotrop	monotrop
Oxybenzoesäure	monotrop	monotrop
Phenetolazophenol	enantiotrop	enantiotrop
Anisolazophenol	enantiotrop	enantiotrop
	V.	
Oxybenzalanisidin	kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Anisalaminophenol	kr.-fl.	nicht kr.-fl.

Alphyl und Acyl, wenn auch im einzelnen vielfach verschieden, führen beide im Gegensatz zu Aryl den kristallinisch-flüssigen Zustand bei Ersatz des tautomeren Wasserstoffs herbei. Wollte man darauf eingehen, wer stärker ist, Alphyl oder Acyl, so kommen einige Fälle

in Frage, in denen wohl die Alphyl-, doch nicht die Acylderivate kristallinisch-flüssig sind: Oxybenzalaminoacetophenon und Oxybenzalaminobiphenyl. Indessen sind bei anderen Verbindungen, z. B. bei den Azophenolen, die Acyle weit stärker als die Alphyle: Azophenetol und Azoanisol sind nur an kleinsten Tropfen als kristallinisch-flüssig zu erkennen, während Acetyl, Benzoyl, Karboxäthyl deutlich monotrope bezw. enantiotrope Zustände herbeiführen. Ein bestimmtes Verhältnis in der Stärke der Alphyl- und Acylwirkung existiert nicht.

Verzweigung der Kette.

Morphotropie.

Bei Ersatz des Hydroxylwasserstoffs der Phenole durch verschieden verzweigte Acyle ergeben sich kaum größere Differenzen. Vorländer und Hulme[1]) stellten eine Anzahl von acylierten Oxybenzalazinen dar, ohne einen Unterschied zu finden. F. M. Jaeger hat die lange Reihe der Acylcholesterine studiert, und abgesehen von der verschiedenen Neigung, in zwei kristallinisch-flüssigen Modifikationen zu erscheinen, nur bei Normalvaleryl- und Isovalerylcholesterin festgestellt, daß das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase bei dem verzweigten Isovaleryl sehr klein, bei Normalvaleryl groß ist. Die Valerate des Phenetolazophenols haben nach Versuchen von Wilke fast die gleichen doppelten Schmelzpunkte.

Deutlicher wird ein Einfluß der Verzweigung bei der festen Bindung am Kohlenstoff: α-Methyl und Aethyl-Methoxyzimtsäure sind im Gegensatz zur enantiotropen unverzweigten Säure für sich nicht kristallinisch-flüssig. Auch die β-methylierte Methoxyzimtsäure von G. Schroeter ist nicht für sich und nur in Mischungen kristallinisch-flüssig. Das große, über 110° reichende Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase des Azoxyzimtsäureäthylesters ist im Azoxy-α-methylzimtsäureäthylester um 80° vermindert und im Azoxy-α-phenylzimtester vollständig verschwunden. Aethoxy-α- und Schroeters Aethoxy-β-Methylzimtsäure sind durch Aethylwirkung beide direkt kristallinisch-flüssig, erstere monotrop, letztere enantiotrop. (Siehe Tabelle S. 378 oben.)

Zusammenstellen lassen sich ferner: Dianisalcyklohexanon und Dianisal-1-methyl-cyklohexanon-3; letzteres mit dem seitlichen Methyl ist monotrop nur an unterkühlten kleineren Tropfen, ersteres deutlich kristallinisch-flüssig.

[1]) Dissertation, Halle 1907.

enantiotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.
$CH_3O.C_6H_4.CH=CH.COOH$	$CH_3O.C_6H_4-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COOH$
—	$CH_3O.C_6H_4-CH=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}.COOH$
—	$CH_3O.C_6H_4.CH=\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COOH$
—	$CH_3O.C_6H_4.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH.COOH$

Die Cuminaldehydverbindungen mit dem Isopropylrest haben ein kleineres Existenzgebiet als die p-Tolylaldehydverbindungen:

	Cuminal-	p-Methylbenzal
Aminobenzoesäure . . .	kaum kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Phenylendiamin	monotrop kr.-fl. an kleinsten Tropfen	enantiotrop kr.-fl.

Während beim Sauerstoff Aethyl günstiger wirkt als Methyl, liegen die Verhältnisse beim Stickstoff gerade umgekehrt: Azodimethylanilin und Arylidenaminodimethylanilin sind monotrop kristallinisch-flüssig, Azodiäthylanilin und Arylidenaminodiäthylanilin dagegen sind nicht kristallinisch-flüssig. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus dem Vergleich der Formeln

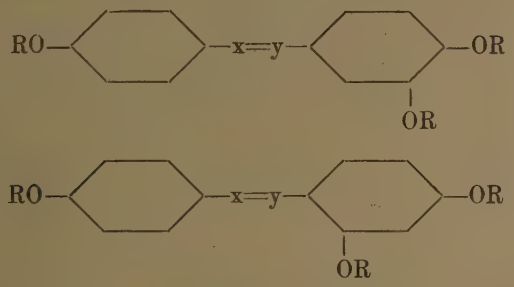
$$CH_3-O-,\quad CH_3.CH_2-O-\quad \text{und}\quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N-,\quad \begin{matrix}CH_3.CH_2\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!N-$$

Infolge der Verzweigung muß 1. die Alphylierung am Stickstoff weniger günstig wirken, als die Alphylierung am Sauerstoff, und 2. eine Verlängerung des Alphyls am Sauerstoff für den kristallinisch-flüssigen Zustand, am Stickstoff aber gegen denselben wirken.

Am merkwürdigsten ist der Einfluß der Substituenten am Benzolkern auf den kristallinisch-flüssigen Zustand. Die Verhältnisse, welche hier gefunden wurden, erinnern sehr an P. Groths

Morphotropie[1]: „Gesetzmäßige Aenderung der Gestalt mit der partiellen Aenderung der chemischen Zusammensetzung." Bei den kristallinisch-flüssigen Substanzen zeigt sich die morphotrope Aenderung darin, daß die Moleküle eine geringere oder größere Tendenz haben, in den kristallinisch-flüssigen Zustand überzugehen und darin zu verbleiben. Mit der chemischen Zusammensetzung ändert sich das Existenzgebiet der kristallinischen Flüssigkeit[2]).

Bringt man zu den beiden Parasubstituenten einen dritten und vierten, so wird die Struktur verzweigt und die liquokristallinen Eigenschaften der Verbindung damit geschwächt oder ganz verhindert. Am stärksten antikristallinisch-flüssig wirken in Meta- und Orthostellung dieselben Radikale, OR,



welche sonst in der unverzweigten Parastellung den kristallinisch-flüssigen Zustand erzeugen. Etwas schwächer antiliquokristallin sind Kohlenwasserstoffreste, Tolyl, Xylyl, Naphtyl und Halogene, da sie, wenn sie nicht mehrfach vorhanden sind, noch kristallinisch-flüssige Derivate geben, z. B. Acylderivate des Phenetolazo-o- und -m-chlorphenols.

Nicht kristallinisch-flüssig sind die Azine des Piperonals, Veratrylaldehyds, Furfurols, α-Naphtoläthyläther-α-aldehyds, o-Kresol- und m-Kresolmethyläther-p-aldehyds (in Bezug auf die kristallinisch-flüssigen Azine des Anisaldehyds, Aethoxy-, Acetoxy- und Phenyl-benzaldehyds).

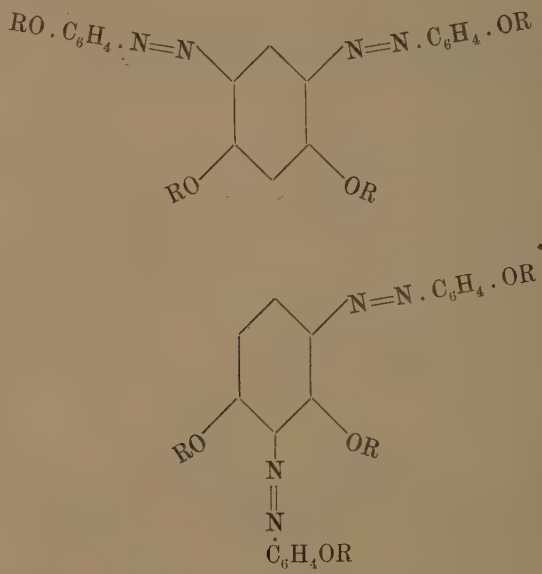
Nicht kristallinisch-flüssig sind die Azoverbindungen: α_1-Azo-α_2-naphtoläthyläther, p-Azo-o-Kresoldiäthyläther, p-Azoxy-

[1]) Pogg. Ann. **141**, 31. „Einleitung in die chemische Kristallographie". Leipzig 1904.

[2]) Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4533 [1907].

o-Kresoldiäthyläther, Acetate und Benzoate von Phenetol-Azoresorcin, Phenetolazo-salicylsäure, Phenetolazo-guajakol, Phenetolazo-thymol, Phenetolazo-carvacrol und Zimtesterazo-α-Naphtol (in Bezug auf Alphyl- und Acylderivate des Azo- und Azoxyphenols).

Durch Anhäufung von Azogruppen lassen sich im symmetrischen und unsymmetrischen Bis-phenetolazo-resorcindiacetat und -dibenzoat nach Versuchen von Wolferts keine kristallinisch-flüssigen Verbindungen erzielen, da sie statt der linearen eine kreuzförmige Gestalt haben:



Dagegen sind die acylierten Disazoverbindungen aus Phenol und diazotiertem Phenylendiamin bezw. Benzidin mit linearer Struktur kristallinisch-flüssig:

$$ROC_6H_4 . N : N . C_6H_4 . N : N . C_6H_4OR$$

$$ROC_6H_4 . N : N . C_6H_4 . C_6H_4 . N : N . C_6H_4OR$$

Nicht kristallinisch-flüssig sind die Kondensationsprodukte mit Cyklopentanon aus Piperonal, Furfurol, Vanillin, α-Naphtoläthyläther-α-Aldehyd, m-Kresolmethyläther-p-aldehyd (in Bezug auf Anisal- und Acyloxybenzalcyklopentanon).

Nicht kristallinisch-flüssig sind die substituierten

Zimtsäuren: Piperonylakrylsäure, Furfurakrylsäure (in Bezug auf Methoxy- und Acyloxyzimtsäure).

Dieselben Verhältnisse wiederholen sich bei den Aryliden-aminen aus Piperonal, Furfurol, Kresolätheraldehyd und Naphtol-ätheraldehyd. Die Furfurolverbindungen sind trotz des Sauerstoff-gehaltes, der starken Färbung und großen chemischen Aktivität nicht kristallinisch-flüssig. p-Nitrocinnamyliden-as-Xylidin ist monotrop kristallinisch-flüssig. Das um ein Methyl reichere p-Nitro-cinnamylidin-ps-Cumidin ist dagegen nicht kristallinisch-flüssig.

Abschwächung der Piperonalderivate in Bezug auf Anisalverbindungen zeigen:

	Anisal-	Piperonal-
Aminozimtester	enantiotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Phenylendiamin	enantiotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Anisidin	monotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Aminoacetophenon . . .	monotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.

Die Abschwächung, welche Phenolderivate durch Uebergang in o- und m-Kresol- bezw. α-Naphtolderivate erleiden, veranschaulichen folgende Tabellen von Arylidenaminen und Azoverbindungen nach Vorländer und Wolferts:

Arylidenamine aus:	Anisaldehyd	o-Kresol-methyläther-p-aldehyd	m-Kresol-methyläther-p-aldehyd	α-Naphtol-äthyläther-α-aldehyd
Anisidin	monotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Phenetidin . . .	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl. kleine Tropfen	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Aminoacetophenon	monotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Aminozimtester .	enantiotrop kr.-fl.	monotrop kr. fl.	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl. an kleinsten Tropfen
Amino-o-Kresol-äthyläther . . .	monotrop kr.-fl. kleine Tropfen	nicht kr.-fl.	—	—
Aminonaphtoläthyl-äther	monotrop kr.-fl.	—	—	nicht kr.-fl.

Azoverbindungen:

	-äthyläther	-acetat	-benzoat
	-azo-phenol-		
Phenetol-	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Acetylphenol- . .	enantiotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Benzoylphenol- . .	enantiotrop kr.-fl.	—	enantiotrop kr.-fl.
	-azo-o-Kresol		
Phenetol-	—	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Acetyl-o-Kresol- . .	—	nicht kr.-fl.	—
Benzoyl-o-Kresol- .	—	—	monotrop kr.-fl.
o-Kresoläthyläther- .	nicht kr.-fl.	—	—
	-azo-m-Kresol		
Phenetol-	—	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Acetyl-m-Kresol- .	—	nicht kr.-fl.	—
Benzoyl-m-Kresol- .	—	—	monotrop kr.-fl.
	-azo-1,3,5-Xylenol		
Phenetol-	—	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
	-azo-1,4,5-Xylenol		
Phenetol-	—	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
	-azo-α-Naphtol		
Phenetol-	monotrop kr.-fl.	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
α-Naphtoläthyläther-	nicht kr.-fl.	—	—

Eine Verzweigung des einen Benzolkernes durch Substituenten ergibt noch kristallinisch-flüssige Substanzen, doch wird die Enantiotropie der Phenolderivate zur Monotropie der Kresolderivate, und die Monotropie der ersteren zum akristallinisch-flüssigen Zustand der letzteren herabgedrückt. Die Verzweigung mehrerer Benzolkerne schwächt stärker ab als die eines einzelnen Benzolrestes. Leider bietet sich keine Möglichkeit, die Verhältnisse durch Zahlen auszudrücken.

Einfluß ungesättigter Gruppen.

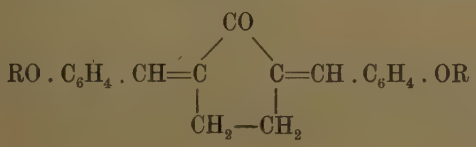
Außer der Parastellung der Substituenten und der Beseitigung tautomeren Wasserstoffs ist als dritter wichtiger Faktor der verschiedene Sättigungszustand bezw. Energieinhalt der Radikale zu besprechen. Eine Reihe von kristallinisch-flüssigen Verbindungen mit und ohne

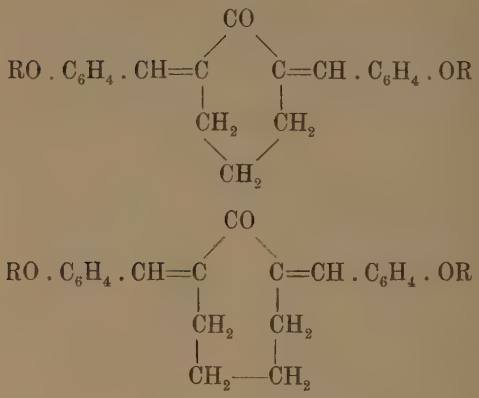
Kohlenstoffdoppelbindung zeigt zunächst, wie der Hinzutritt der letzteren die liquokristallinen Eigenschaften entweder hervorruft oder vom monotropen zum enantiotropen Zustand hinaufhebt:

ohne C = C		mit C = C	
Azoxybenzoesäure-methylester	nicht kr.-fl.	Azoxyzimtsäuremethyl-ester	enantiotrop kr.-fl.
Azobenzoesäureäthyl-ester	monotrop kr.-fl.	Azozimtsäureäthylester	enantiotrop kr.-fl.
Anissäure	nicht kr.-fl. (nur in Mischung kr.-fl.)	Methoxyzimtsäure	enantiotrop kr.-fl.
Phenylbenzoesäure	nicht kr.-fl. (nur in Mischung kr.-fl.)	Phenylzimtsäure	enantiotrop kr.-fl.
Anisalaminobenzoe-säureäthylester	monotrop kr.-fl. kleinste Tropfen	Anisalaminozimtsäure-äthylester	enantiotrop kr.-fl.
Dimethoxybiphenyl	nicht kr.-fl.	Dimethoxystilben	monotrop kr.-fl.
Dibenzoyldioxybiphenyl	monotrop kr.-fl.	Dibenzoyldioxystilben	enantiotrop kr.-fl.
Azoxybenzophenon	nicht kr.-fl.	Azoxybenzalaceto-phenon	enantiotrop kr.-fl.
p-Nitrobenzalanisidin	monotrop kr.-fl. kleine Tropfen	p-Nitrocinnamyliden-anisidin	enantiotrop kr.-fl.
p Nitrobenzalphene-tidin	monotrop kr.-fl.	p-Nitrocinnamyliden-phenetidin	enantiotrop kr.-fl.
p-Nitrobenzaltoluidin	nicht kr.-fl.	p-Nitrocinnamyliden-toluidin	monotrop kr.-fl.
p-Nitrobenzal-as-Xylidin	nicht kr.-fl.	p-Nitrocinnamyliden-as-Xylidin	monotrop kr.-fl.
Dibenzalphenylen-diamin	nicht kr.-fl.	Dicinnamyliden-phenylendiamin	monotrop kr.-fl.

Die Kohlenstoffdoppelbindung ist nach Kekulé gleichzusetzen einem Kohlenstoffring; man beobachtet die Steigerung durch Ringschließung bei den α-ungesättigten Ketonen an der Farbe und am kristallinisch-flüssigen Zustand.

$$RO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OR$$





Dianisalaceton und Diacyl-dioxybenzalacetone ohne Ring sind schwach gelblich gefärbt und nicht kristallinisch-flüssig.

Dianisalcyklopentanon und -hexanon, auch Diacyl-dioxydibenzalcyklopentanone mit fünf- und sechsgliedrigem Ring sind orange gefärbt und kristallinisch-flüssig.

Dianisalsuberon mit siebengliedrigem Ring ist dagegen nahezu farblos und entsprechend nicht kristallinisch-flüssig.

Soweit die Verbindungen in der oben stehenden Tabelle farbig sind, steigert sich unter dem Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung mit der Farbe auch die liquokristalline Eigenschaft. Der kristallinisch-flüssige Zustand erscheint aber keineswegs immer zugleich mit der Färbung, wie die dunkel orange gefärbten, nicht kristallinisch-flüssigen Furfurolverbindungen lehren. Bei einigen Oxy-arylidenaminen und Oxyazoverbindungen tritt sogar durch Acylierung fast Entfärbung (schwach gelb) und zugleich damit der kristallinisch-flüssige Zustand auf. Der letztere geht somit hier parallel mit der Entfärbung. Solche Verschiedenheiten stehen im Einklang mit der Erfahrung auf anderen Gebieten, wo eine bestimmte Aenderung der Konstitution sowohl in der einen, als auch in der entgegengesetzten Richtung zu wirken vermag [1]).

Sodann läßt sich nachweisen, daß durch Absättigung der Gruppen C=C und C=N mit Addenden, Wasserstoff, Brom und Cyanwasserstoff, der vordem vorhandene Zustand verschwindet und durch Wiederherstellung der Doppelbindung wieder erscheint:

---

[1]) Vorländer, Liebigs Ann. **341**, 5 [1905].

kr.-fl.	nicht kr.-fl.
p-Methoxyzimtsäure	p-Methoxyhydrozimtsäure
„ „	p-Methoxyzimtsäure-dibromid
Anisalpropionsäure (in Mischung)	Anisylpropionsäure (in Mischung)
Azoxyzimtsäureester	Azoxyzimtester tetrabromid
Azoxybromzimtsäureester	„ „
Anisalanisidin	Anisylanisidin
„ „	Anisalanisidin-hydrocyanid

Nicht jeder Substituent in Parastellung führt zu einer kristallinisch-flüssigen Substanz; am günstigten wirken die ungesättigten Gruppen N=N, N—N (O), NO_2, C=O, C=C, C_6H_5 u. s. w., weniger günstig die gesättigten CH_3, $CH(CH_3)_2$, Cl, Br, J. Mit Halogenen in Parastellung wurden bisher Aethoxybenzal-Chloranilin und -Bromanilin als kristallinisch-flüssige Substanzen erkannt; Anisalchlor- und -bromanilin sind in Mischung mit Phenylbenzalchlor- und -bromanilin deutlich kristallinisch-flüssig; p-Nitrocinnamyliden-Bromanilin, Chlor-, Brom- oder Jodbenzalazin und Methoxyvinylbromid sind nicht kristallinisch-flüssig. Cyan ist wirksam im enantiotrop kristallinisch-flüssigen Anisalaminobenzonitril, ferner in Cyanbenzalanisidin und -phenetidin. Von schwefelhaltigen Verbindungen wurden Dianisyl- und Diphenetyl-sulfid, -sulfoxyd und -sulfon, auch Dianisylthioketon ohne Erfolg geprüft. Dimethyl-aminyl $—N(CH_3)_2$ erreicht im enantiotrop kristallinisch-flüssigen Bis-dimethylaminobenzalphenylendiamin die Wirkung von $—OCH_3$, in anderer Kombination, im Azoxydimethylanilin, ist es dagegen ohne Einfluß. Aldehydkarbonyl war unwirksam in Azoxybenzaldehyd, Acetyl- und Benzoyl-oxybenzaldehyd, wirksam dagegen in Anisoyl-p-oxybenzaldehyd. Daß Verbindungen wie Anisalphenylmethylpyrazolon, Anisalchinaldin, Anisalindoxyl, Anisaldiketohydrinden, Anisalnitromethan, Isatinanisidid trotz der Gegenwart ungesättigter, aktiver Gruppen nicht kristallinisch-flüssig sind, ließ sich auf Grund der Regeln über Parasubstitution, Verzweigung und über Beseitigung tautomeren Wasserstoffs voraussagen.

Der Einfluß des Sättigungszustandes der Radikale beruht zum Teil wohl auf räumlichen Verhältnissen, ist aber in der Hauptsache dem verschiedenen Energieinhalt der Atomgruppen zuzuschreiben. Es

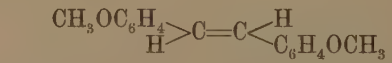
macht den Eindruck, als ob Gruppen, die in Parastellung eine maximale Wirkung haben, aufeinander abgestimmt wären und im Verhältnis der Resonanz zu einander stünden.

Isomerie [1]).

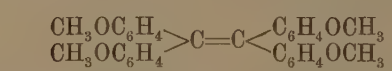
Dielektrizitätskonstanten.

Nachdem wir festgestellt haben, daß der kristallinisch-flüssige Zustand von chemisch-konstitutiver Natur ist, drängt sich die Frage auf: Sind die kristallinisch-flüssigen Modifikationen chemisch isomer mit den amorph-flüssigen und den kristallinisch-festen Formen? Die nächstliegende Annahme ist, daß die verschiedenen flüssigen Formen stereoisomer sind, weil die meisten kristallinisch-flüssigen Substanzen ungesättigte Gruppen enthalten, die stereochemisch von Bedeutung sind.

Zunächst schien die Lösung der Aufgabe sehr einfach zu sein: es bedurfte der Darstellung kristallinisch-flüssiger Substanzen, bei welchen Stereoisomerie ganz ausgeschlossen ist. Der Nachweis, daß Verbindungen mit C=C oder C=N und mit gleichen Substituenten, welche Cis-Trans-Isomerie unmöglich machen, kristallinisch-flüssig sind, mißlang jedoch, da der kristallinisch-flüssige Zustand wegen Verzweigung des Moleküls verloren geht, z. B. bei den Aethylenderivaten:

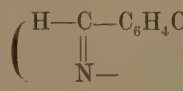


Dimethoxystilben [2]) ist kristallinisch-flüssig;



Tetramethoxytetraphenyläthylen [3]) ist nicht kristallinisch-flüssig;

oder bei den Azinen:

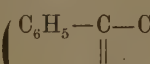


Anisaldazin [4]) ist kristallinisch-flüssig;

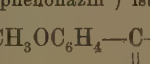
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4527 [1907].
[2]) Kopp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 603 [1892].
[3]) Gattermann, ebenda **28**, 2874 [1895].
[4]) Franzen, ebenda **37**, 3422 [1904].

Methoxyacetophenonazin [1]) ist kristallinisch-flüssig;

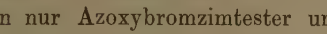


Methoxybenzophenonazin [1]) ist nicht kristallinisch-flüssig;



Dimethoxybenzophenonazin [1]) ist nicht kristallinisch-flüssig.

Es wurde dann versucht, kristallinisch-flüssige Acetylenderivate darzustellen, bei denen Stereoisomerie bei Annahme des Tetraedermodells für den Kohlenstoff bekanntlich nicht bestehen kann. Es gelang indessen nicht, einen Azoxyphenylpropiolsäureester aus dem Tetrabromid des Azoxyzimtesters darzustellen, weil die Bromatome zu fest haften; wir erhielten nur Azoxybromzimtester und bromhaltige Mischungen. Auch mit Nitrophenylpropiolsäure und Azoxyphenylpropiolsäure kommt man nicht zum Ziel, weil das Silbersalz der letzteren Säure sich nicht mit Jodäthyl umsetzen läßt [2]). Methoxyphenylpropiolsäure, welche sodann nach Angabe von Reychler [3]) dargestellt wurde, hatte einen unscharfen Schmelzpunkt, schien ein Gemenge verschiedener Säuren zu enthalten und war nicht kristallinisch-flüssig. Schließlich wurden mit Erfolg die Acylderivate des Dioxytolans geprüft:



Dioxytolandiacetat wurde nach den Angaben von Zincke und Münch [4]) dargestellt. Die bei 198 bis 199° schmelzende Verbindung wird leicht monotrop kristallinisch-flüssig. Dimethoxytolan von Wiechell [5]) war nicht deutlich als kristallinisch-flüssig zu erkennen. Nach den früheren Erfahrungen über Wirkung von Acetyl und Benzoyl mußte das Dioxytolandibenzoat enantiotrop kristallinisch-flüssig sein. In der Tat ist das Dibenzoat, welches man durch Schütteln der alkalischen Lösung des Dioxytolans mit Benzoylchlorid erhält, enantiotrop kristallinisch-flüssig:

[1]) Hulme, Dissertation, Halle 1907.
[2]) Hansen, Dissertation, Halle 1906.
[3]) Bull. Soc. chim. (3) **17**, 512.
[4]) Liebigs Ann. **335**, 185 [1904].
[5]) Ebenda **279**, 338 [1894].

	Dioxystilben	Dioxytolan
Diacetat-	Schmelzp. 219° monotrop kr.-fl. mit konz. H_2SO_4 orangefarbige Lösung	Schmelzp. 198° monotrop kr.-fl. mit konz. H_2SO_4 rote Lösung
Dibenzoat-	I. Schmelzp. 224° II. Schmelzp. gegen 285° enantiotrop kr.-fl.	I. Schmelzp. 214° II. Schmelzp. 254° enantiotrop kr.-fl.

Es ist somit bewiesen, daß Dioxystilben- und Dioxytolanderivate in ziemlich gleicher Weise kristallinisch-flüssig sind, und daß der Uebergang von der zweifachen zur dreifachen Bindung am kristallinisch-flüssigen Zustand nicht bemerkbar wird. Stereoisomerie nach Art der Fumarsäure und Maleinsäure ist auch bei p-Nitrobenzoesäure und den kristallinisch-flüssigen Alphyl- und Acylderivaten der p-Oxybenzoesäure[1]) unmöglich; sie kann für die Erklärung der kristallinisch-flüssigen Modifikationen nicht in Frage kommen.

Mit Hilfe physikalischer Methoden gelangt man zu dem nämlichen Resultat. Abegg und Seitz[2]), sowie Schenck[3]) und Bühner[4]) haben die Dielektrizitätskonstanten mehrerer Substanzen im amorph-flüssigen, im kristallinisch-flüssigen und im kristallinisch-festen Zustand bestimmt. Die Zahlen für die beiden flüssigen Phasen sind fast von derselben Größe, nur die „elektrische Absorption" ist im kristallinisch-flüssigen Zustande etwas geringer:

Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption.

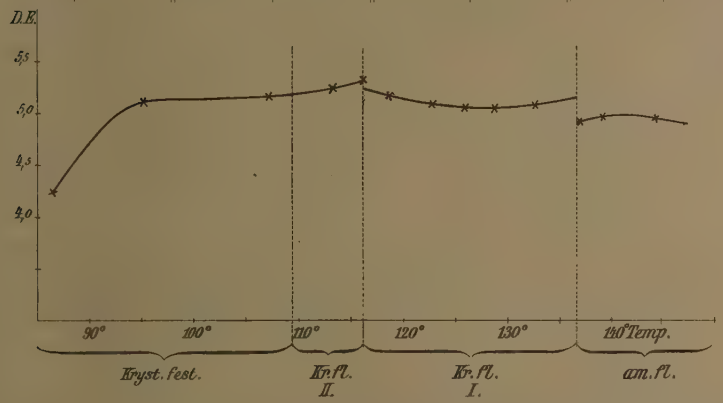
Zustand	Azoxyanisol		Methoxyzimtsäure		Azoxybenzoesäureester	
	D.E.	Absorpt.	D.E.	Absorpt.	D.E.	Absorpt.
amorph-flüssig . . .	4,8	stark	4,3	stark	5,2	stark
kristallinisch-flüssig .	4,9	stark	4,3	etwas geringer	4,8	etwas geringer
kristallinisch-fest . .	2,4	nicht vorhanden	2,9	nicht vorhanden	2,8	nicht vorhanden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1966 [1907].
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **29**, 491 [1899].
[3]) „Kristallinische Flüssigkeiten" S. 113 u. 117.
[4]) Dissertation, Marburg 1906.

Im Halleschen physikalischen Laboratorium von Prof. Dorn hat B. Specht für die Dielektrizitätskonstanten des Anisalaminozimtsäureäthylesters von Vorländer und Wilke folgende Zahlen erhalten, welche deswegen von Interesse sind, weil die Substanz drei flüssige Phasen hat: amorph-flüssig, kristallinisch-flüssig I und kristallinisch-flüssig II:

Anisalaminozimtsäureäthylester.

amorph-flüssig		krist.-flüssig I		krist.-flüssig II		krist.-fest	
Temp.	D.E.	Temp.	D.E.	Temp.	D.E.	Temp.	D.E.
145,3°	5,00	133,4°	5,12	116,7°	5,40	107,5°	5,20
149,5°	5,04	129,7°	5,11	113,9°	5,28	95,4°	5,17
137,5°	4,97	126,3°	5,11			86,3°	4,29
		123,7°	5,19				
		119,1°	5,21				



Die Werte für die Dielektrizitätskonstanten sind innerhalb der verschiedenen amorph- und kristallinisch-flüssigen Gebiete nahezu von derselben Größenordnung, doch treten zwei Uebergangspunkte bezw. Schmelzpunkte bei 117° und 138° hervor. Der dritte Uebergangspunkt bei 108° ist in der Kurve nicht ersichtlich; es ist derjenige Punkt, der von den sehr zähflüssigen Stäbchen zu der kristallinisch-festen Phase führt und der sich leicht durch Unterkühlung verzögert.

Da von Landolt und Jahn[1]), Jahn und Moeller[2]), und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10**, 289 [1892].
[2]) Ebenda **13**, 385 [1893].

besonders von Drude[1]) gezeigt worden ist, daß chemisch-konstitutive Aenderungen bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten in stärkstem Maße ersichtlich werden, so muß man aus den gleichbleibenden Werten auf die gleiche chemische Konstitution im amorph-flüssigen und kristallinisch-flüssigen Zustande schließen.

Welcher Art ist nun die Isomerie? Zwei Wege eröffnen sich hier, wenn man nicht von vornherein das Kausalitätsbedürfnis mit Valenzen und Bindestrichen betäuben will: Der eine führt zu Schwingungen oder Atombewegungen; Knoevenagel[2]) hat kürzlich dafür Material gesammelt. Der andere Weg setzt einen wechselnden Energieinhalt der Molekülbestandteile voraus, wofür ich durch Bezeichnung der verschiedenen Intensität der Energie einen Ausdruck zu finden versuchte[3]). Daß der Energieinhalt eines Moleküls je nach den Umständen ein wechselnder ist, folgt nicht nur aus dem „Liebigschen Satz“[4]), der grundlegenden Definition von „chemischen Eigenschaften“, sondern auch aus zahlreichen Erfahrungen bei Additionsvorgängen, bei denen je nach der Natur der Addenden bald diese, bald jene Stelle des Moleküls angegriffen wird[5]). Man kann sich vorstellen, daß die Verbindung durch Erhitzen, also durch Zufuhr von Energie, eine Energie-

---

[1]) Ebenda **23**, 308 [1897].

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2803 [1903]. Verhandl. Naturhist. Verein Heidelberg **9**, 191 [1907].

[3]) Vorländer, Liebigs Ann. **341**, 1 [1905].

[4]) Liebigs Ann. **26**, 177 [1838]. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3528 [1903].

[5]) Ueber variabele Verteilung der molekularen Energie:

Michael, Journ. prakt. Chem. (2) **37**, 473 [1888] u. **60**, 286 [1899]; („Positiv-negativer Satz“ für Additionsvorgänge).

Knorr, Liebigs Ann. **293**, 34 [1896] u. **328**, 83 [1903]; („Fließen“ der Doppelbindungen).

Vorländer, Abhandl. d. naturforsch. Ges. Halle **21**, 241 [1899]; (Versuch, die Verteilung der Energie der Kohlenstoffdoppelbindung zwischen anliegenden Gruppen und äußeren Addenden experimentell zu bestimmen).

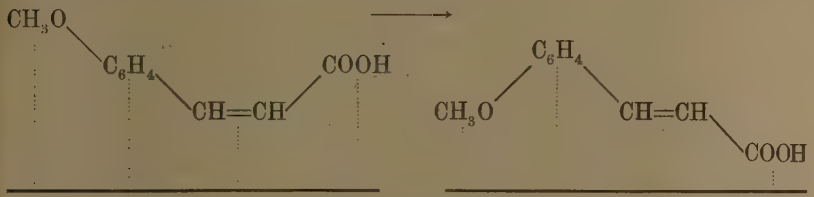
Liebigs Ann. **320**, 66 [1902] u. **345**, 251 [1906]; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1632 u. 1637 [1901]; (Energieverteilung bei einzelnen ungesättigten Elementen, Halogen, Sauerstoff und Stickstoff).

Liebigs Ann. **320**, 120 [1902]; (Energieverteilung bei ringförmigen Verbindungen, Benzol und Hydrierungsstufen des Benzols).

Liebigs Ann. **341**, 1 [1905] u. **345**, 155 [1906]; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1470 u. 3528 [1903]; **37**, 1644 u. 3364 [1904]; (Energieverteilung bei verschiedenen Arten von Additionsprodukten; Unmöglichkeit ihrer Deutung mit Strukturformeln und Bindestrichsystemen).

Hinrichsen, Liebigs Ann. **336**, 186 u. 323 [1904]; (Polarität bei Additionsvorgängen).

verschiebung erleidet, welche beim Umwandlungspunkte plötzlich andere Formen annimmt, indem die Intensitätsdifferenzen zwischen den Bestandteilen, ausgedrückt durch verschiedene Höhen, sich ändern, z. B. bei einer aromatischen ungesättigten Säure:



Allerdings kann man vorläufig diesen Differenzen auf experimentellem Wege im einzelnen ebensowenig nachgehen, wie den Atomschwingungen und Elektronenwirbeln. Weitere Ansichten über Ursache der Polymorphie findet man bei Arzruni in Graham-Ottos Lehrbuch, I. Teil.

Daß die Isomerie der kristallinisch-flüssigen Modifikationen einstweilen nicht recht zu deuten ist, wird man nicht den flüssigen Kristallen zum Vorwurf machen, oder gar als Argument gegen ihre Existenz anführen dürfen (Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 1907). Die kristallinisch-flüssigen Formen teilen den Mangel einer Erklärung mit den kristallinisch-festen, polymorphen Formen und den festen Kristallen, deren Vorhandensein doch wohl niemand negieren wird.

IV. Vergleich der molekularen Gestalt mit der kristallinischen Gestalt der Flüssigkeiten.

Isomorphie [1]).

Die Gestalt der flüssigen Kristalle läßt sich zwar nicht messend bestimmen wie bei einem festen Kristall, doch ergeben sich mehrere Anhaltspunkte zur Systembestimmung (vergl. I. Abschnitt):

1. Doppelbrechung. Sie ist so stark wie bei festen Kristallen;
2. Kristalltropfen und
3. flüssige Kristallstäbchen und Blättchen mit abgerundeten Ecken und Kanten haben Aehnlichkeit mit tetragonalen oder hexagonalen festen Kristallen;
4. flüssige Kristalle mit geraden Kanten und Winkeln gehören sehr wahrscheinlich dem tetragonalen System an;
5. gerade Auslöschung und

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4531 [1907].

6. Pseudoisotropie deuten übereinstimmend mit den übrigen Kennzeichen auf Einachsigkeit (tetragonal und hexagonal);

7. Achsenbilder bestätigen, daß die kristallinischen Flüssigkeiten optisch einachsig sind oder dem sehr nahe stehen.

Da diese Beobachtungen an vielen sehr verschieden zusammengesetzten Verbindungen gemacht wurden, so sind die anisotropen Flüssigkeiten höchst wahrscheinlich alle annähernd optisch einachsig. Sie haben einen höheren Grad von Symmetrie, als dieselben Verbindungen im kristallinisch-festen Zustande, der meist monoklin oder rhombisch ist. Anderseits hat auch die molekulare Gestalt, die chemische Konstitution der kristallinisch-flüssigen Substanzen eine gemeinsame Eigenschaft, die lineare Struktur (vergl. III. Abschnitt). Man könnte sagen, daß alle kristallinisch-flüssigen Substanzen im weiteren Sinne miteinander isomorph sind.

Bei aromatischen Verbindungen begegnet man zwei Hauptformen: den Kristalltropfen und den flüssigen Stäbchen bezw. Blättchen.

Die kristallinisch-flüssigen Karbonsäureester:

Azoxybenzoesäureäthylester,
Azoxyzimtsäure-methylester,
Azoxyzimtsäure-äthylester,
Azoxyzimtsäure-propylester u. s. w.,
Azoxybromzimtsäureester,
Azozimtsäureester,
Aethoxybenzalaminobenzoesäureester,
Phenylbenzalaminobenzoesäureester,
Acetyloxybenzalaminozimtsäureester,
Benzoyloxybenzalaminozimtsäureester,
Anisalaminozimtsäureester,
Piperonalaminozimtsäureester,
Phenylbenzalaminozimtsäureester,
Zimtesterazoanisol,
Zimtesterazophenolacetat

bilden im Gegensatz zu den anderen Substanzen einachsige flüssige Stäbchen und Blättchen und sind in diesem engeren Sinne bei analoger chemischer Zusammensetzung miteinander isomorph. Namentlich die Zimtesterderivate übertreffen alle übrigen Verbindungen durch ihr Kristallisationsvermögen, und dabei ist es unwesentlich, ob sie eine oder zwei Zimtestergruppen enthalten. Sie kristallisieren mit Oel und anderen Lösungsmitteln in Fäden und Würmern, infolge der großen Neigung der Kristalle, nach einer Richtung zu wachsen.

Der Azoxybenzoesäureester erleidet dagegen durch die Abwesenheit der Kohlenstoffdoppelbindung eine morphotrope Aenderung; seine flüssigen Kristalle haben im Vergleich mit Azoxyzimtestern eine geringere Länge und Richtkraft und geben keine Fäden und Würmer (vergl. Fig. 18 und 19). Letztere finden sich jedoch bei den Phenylbenzalaminobenzoesäureestern, die auch sonst in der Kristallform den Zimtestern nahe stehen.

Aethoxybenzalaminozimtester, Anisalaminozimtester, Phenylbenzalaminozimtester, Zimtester-azo-anisol und -phenolacetat zeigen im besonderen die Erscheinung der Isodimorphie. Jede dieser Verbindungen bildet zwei enantiotrop kristallinisch-flüssige Modifikationen, von denen die eine zähflüssige in hell anisotropen Stäbchen, die andere dünnflüssigere in Tropfen kristallisiert, die leicht pseudoisotrop (dunkel anisotrop) werden. Die Bilder dieser verschiedenen flüssigen Kristallformen sind einander paarweise so ähnlich, daß man das eine ohne weiteres für das andere setzen kann (Fig. 23). Auch im kristallinisch-festen Zustande sind die Verbindungen sich sehr ähnlich.

Während bei den Zimtesterderivaten die Gruppen

$$N{=}N, \quad CH{=}N \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} N{-}N \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{array}$$

einander isomorph vertreten können, findet man bei den Phenolderivaten Unterschiede, die als Isomorphie zwischen Azoverbindungen und Arylidenaminen einerseits und zwischen Azoxyverbindungen und Arylidenhydroxylaminen anderseits aufzufassen ist:

Azoverbindung	Azoxyverbindung
$R{-}N{=}N{-}R$	$R{-}\underset{\diagdown\!\diagup}{\overset{O}{N}}{-}N{-}R$
Arylidenamin	**Arylidenhydroxylamin**
$R{-}CH{=}N{-}R$	$R{-}CH{-}\underset{\diagdown\!\diagup}{\overset{O}{N}}{-}R$

Die kristallinisch-flüssigen Phasen sind bei Anisol- und Phenetolderivaten auf der Seite der Azoverbindungen und Arylidenamine nur schwach monotrop, auf der Seite der Azoxyverbindungen und Arylidenhydroxylamine dagegen enantiotrop oder stärker monotrop entwickelt.

Bemerkenswert ist auch folgende Reihe von p-Anisal-,

p-Phenylbenzal- und p-Aethoxybenzalverbindungen in Uebereinstimmung und Abweichung:

	CH_3O—	C_6H_5—	C_2H_5O—
Benzaldehyd	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl	—
Benzoesäure	nicht kr.-fl. (in Mischung mit anderen Säuren kr.-fl.)	nicht kr.-fl. (in Mischung mit anderen Säuren kr.-fl.)	nicht kr.-fl. (in Mischung kr.-fl.)
Zimtsäure	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Zimtsäureester	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Dibenzalaceton	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	—
Dibenzalcyklohexanon	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Acetophenon	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	—
Benzalazin	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Acetophenonazin	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Benzalanisidin	monotrop kr.-fl.	monotrop kr. fl.	monotrop kr.-fl.
Benzalphenetidin	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Benzaltoluidin	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Benzal-as-xylidin	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Benzal-ψ-cumidin	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Benzalchloranilin	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Benzalbromanilin	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Dibenzalphenylendiamin	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Benzalaminoacetophenon	monotrop kr.-fl. (Tropfen, pseudoisotrop)	enantiotrop kr.-fl. (Tropfen, pseudoisotrop)	monotrop kr.-fl. (Tropfen, pseudoisotrop)
Benzalaminoazobenzol	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Benzalaminobenzoesäuremethylester	nicht kr.-fl.	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.
Benzalaminobenzoesäureäthylester	monotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl. (Stäbchen)	enantiotr. 2 kr.-fl. (Stäbchen und Tropfen)
Benzalaminozimtsäuremethylester	monotrop 2 kr.-fl. (Stäbchen und Tropfen)	enantiotr. 2 kr.-fl. (Stäbchen und Tropfen)	enantiotr. 3 kr.-fl. (Stäbchen und Tropfen)
Benzalaminozimtsäureäthylester	enantiotrop 2 kr.-fl. (Stäbchen u. pseudoisotrope Tropfen)	enantiotrop 2 kr.-fl. (Stäbchen u. pseudoisotrope Tropfen)	enantiotrop 2 kr.-fl. Stäbchen u. pseudoisotrope Tropfen)
Azoxybenzol	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.	enantiotrop kr.-fl.
Azobenzol	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.	monotrop kr.-fl.

Die Phenylbenzalderivate nehmen eine mittlere Stellung zwischen den Methoxybenzal- und den Aethoxybenzalverbindungen ein und gleichen bald mehr den Methoxy-, bald mehr den Aethoxyverbindungen. Diese und die früher angegebenen Beispiele (S. 379) mögen genügen, um zu zeigen, daß die Verhältnisse bezüglich der Isomorphie, der Isodimorphie und der Morphotropie im flüssigen Zustande ähnlich liegen wie bei festen Kristallen.

Von anderen Kennzeichen der Isomorphie sind isomorphe Mischungen kristallinisch-flüssiger Substanzen durch viele Versuche von Lehmann[1]) mit flüssigen Misch- und Schichtkristallen bekannt geworden. Von erstaunlicher Regelmäßigkeit sind nach Lehmann die Schichtkristalle aus einer Mischung von Gattermanns Dibenzalbenzidin und Aethoxybenzalazin mit etwas Kolophonium. Schenck[2]) hat an Mischungen von Azoxyanisol und Azoxyphenetol gefunden, daß der Klärungspunkt des Azoxyanisols durch Zusatz von Azoxyphenetol erhöht wird und nach der Mischungsregel sich berechnen läßt. Bei anderen Mischungen, Methoxyzimtsäure mit Azoxyanisol und Azoxybenzoesäureester, trat aber statt der Erhöhung eine Erniedrigung des zweiten Schmelzpunktes ein, was erklärlich ist, wenn man die verschiedene chemische Konstitution und Kristallform dieser Verbindungen berücksichtigt. Das weitgehende Lösungsvermögen der kristallinischen Flüssigkeiten für allerhand fremde Substanzen läßt erkennen, wie die kristallinischen Flüssigkeiten neben aller Aehnlichkeit mit kristallinisch-festen Körpern eben auch flüssig sind, und insofern als Lösungsmittel den amorphen Flüssigkeiten näher stehen, als den kristallinisch-festen Stoffen.

Theorie der Anisotropie der Flüssigkeiten.

Die vielfachen Beziehungen, welche zwischen dem kristallinisch-flüssigen Zustande und der chemischen Konstitution nachgewiesen wurden, führen zwanglos zu dem Resultat, daß die Anisotropie der Flüssigkeiten bedingt wird durch die molekulare Gestalt der kristallinisch-flüssigen Substanzen. Die molekulare Gestalt ist im allgemeinen eine lineare, das Molekül muß eine möglichst lange Struktur haben, um kristallinisch-flüssig zu sein. Die Gestalt der flüssigen Kristalle ist der der Moleküle durchaus ähnlich, sie ist optisch einachsig, wie die Systembestimmungen ergeben. Kristalle und Moleküle sind

[1]) „Flüssige Kristalle", Leipzig 1904.
[2]) „Kristallinische Flüssigkeiten", Leipzig 1905, S. 90.

demnach im kristallinisch-flüssigen Zustande einachsig oder wenigstens nahezu einachsig[1]). Man muß sich aber vorstellen, daß die Einachsigkeit nicht unter allen Bedingungen der Temperatur und des Drucks erhalten bleibt, sondern daß die molekulare und die kristallinische Gestalt mancherlei Abweichung, Krümmung und Verzerrung erleidet, doch so, daß die Möglichkeit, einachsig zu werden, erhalten bleibt.

Die chemischen und kristallographischen Untersuchungen treffen auf diesem Punkte zusammen mit Ansichten, welche Lehmann seit Jahren vertritt[2]). Nach Lehmann liegt die Ursache für die Existenz der kristallinisch-festen und flüssigen Modifikationen nicht in der Art der Aggregation der Moleküle, sondern in der Beschaffenheit der Moleküle selbst, also in deren Konstitution und Aenderung. Die Doppelbrechung im kristallinisch-flüssigen Zustand wird verursacht durch die Anisotropie des Moleküls. Die Moleküle der kristallinischen Flüssigkeiten sind mit Drahtstiften oder Blättchen zu vergleichen, welche sich beim Schütteln in Parallelrichtung stellen, während die Moleküle der amorphen, isotropen Flüssigkeiten kugelförmig sind.

Die oben aufgeführten Resultate scheinen mir die für diese Theorie wesentliche experimentelle Begründung zu enthalten. Aus der linearen Gestalt der Moleküle ergibt sich die Parallelrichtung derselben, die Anisotropie der Flüssigkeit. Wenn dagegen die Gestalt winkelförmig wie bei m- und o-Derivaten, kreuzförmig oder sonst verzweigt ist, so werden die Moleküle sich drehen, jede beliebige Lage zu einander einnehmen oder auch kugelförmig werden und dann isotrop erscheinen. Die Anisotropie der Flüssigkeiten wird bis zu einem gewissen Grade durch die chemische Struktur der kristallinisch-flüssigen Substanzen veranschaulicht.

Ich glaube, daß diese kinetisch-chemische Theorie des kristallinisch-flüssigen Zustandes für die meisten Erscheinungen eine befriedigende Erklärung bietet, und daß im besonderen die vordem unbegreifliche Anisotropie der Flüssigkeiten verständlich wird. Alle Erscheinungen aber vermag die Theorie nicht zu deuten, weil die chemischen Strukturformeln nur die geometrischen und räumlichen Verhältnisse der Moleküle berücksichtigen, während die intramolekularen energetischen Verhältnisse, die den kristallinisch-flüssigen Zustand gleichfalls

[1]) Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1970 [1907]. Zeitschr. physik. Chem. **61**, 166 [1907].

[2]) Wied. Ann. der Physik **40**, 410, 412, 422 [1890]; ebenda (4) 8, 917 [1902]; **20**, 77 und **21**, 383 [1906]. Kosmos 1907, 9.

beeinflussen, niemals durch gewöhnliche Strukturformeln und Bindestrichsysteme zum Ausdruck gebracht werden können.

Schluß.

Die chemischen Untersuchungen haben ein fast unerschöpfliches Material für physikalische und physikalisch-chemische Messungen und Beobachtungen zu Tage gefördert. Die Fähigkeit, den kristallinisch-flüssigen, anisotropen Zustand anzunehmen, hat sich als eine wichtige, weit verbreitete konstitutive Eigenschaft organischer Verbindungen erwiesen. Bis jetzt sind 200 bis 250 kristallinisch-flüssige Substanzen aufgefunden worden, unter denen das Jodsilber die einzige anorganische Verbindung ist.

Durch das neue Material ist der vollständige Beweis erbracht worden, daß Flüssigkeiten ebenso wie feste Körper eine kristallinische Gestalt annehmen können. Man kann unmöglich an dieser Tatsache vorübergehen, ohne auf den Widerspruch hinzuweisen, der zwischen der neuen Errungenschaft und dem bekannten Lehrsatz der Physik besteht:

„Die Flüssigkeiten haben ein selbständiges Volum, aber keine selbständige Gestalt. Hierdurch unterscheiden sie sich einerseits von den starren Körpern, denen immer eine bestimmte Gestalt zukommt, und anderseits von den Gasen, welchen Gestalt und bestimmtes Volum abgehen."

Das Fehlen der Gestalt galt früher für eine der Fundamentaleigenschaften aller Flüssigkeiten. Der Lehrsatz bedarf jetzt dringend der Aenderung, worauf Lehmann zuerst aufmerksam gemacht hat. Man muß in Zukunft beim flüssigen wie beim festen Aggregatzustand zwischen amorph und kristallisiert unterscheiden. Das erweiterte System der Aggregatzustände ist das folgende:

fest	flüssig	gasig
1. kristallinisch	1. kristallinisch	—
a) isotrop (regulär)	a) isotrop (regulär)	—
b) anisotrop	b) anisotrop	—
2. amorph	2. amorph	amorph
isotrop	isotrop	isotrop

Die Parallele zwischen dem kristallinisch-festen und dem kristallinisch-flüssigen Gebiet kommt in dem System zum Ausdruck.

Eine genauere Einteilung der amorphen Körper ist einstweilen noch nicht angängig. Zu den amorph-festen Körpern gehören die in

ihren verschiedenen Eigenschaften noch kaum zu übersehenden, zahlreichen kolloidalen Verbindungen. Polymorphie im amorph-flüssigen Zustand zeigt wahrscheinlich der Schwefel, der beim Erhitzen der Schmelze ähnliche Wandlungen vom dünnflüssigen zum zähflüssigen Zustand erfährt, wie einige kristallinisch-dimorphe oder trimorphe Flüssigkeiten.

Das System hat, wie man sieht, unter den Gasen noch Lücken: es fehlen die kristallinischen Gase. Wollte man in ähnlicher Weise wie beim periodischen System der Elemente vorgehen, so könnte man deren Existenz voraussagen. Indessen liegen die Verhältnisse bei den Gasen wegen der großen Zwischenräume und der dadurch möglichen freien Drehbarkeit der Gasmoleküle ungünstiger als bei den Flüssigkeiten. Immerhin ist es nicht unmöglich, daß auch Gase bei hinreichend linearer Gestalt der Moleküle unter günstigen Bedingungen erhöhten Druckes anisotrop werden.

Literaturverzeichnis.

Abegg und Seitz, Ueber das dielektrische Verhalten einer kristallinischen Flüssigkeit. Zeitschr. physik. Chem. **29**, 491 [1899].

Adami und Aschoff, On the Myeline, Myelin Bodies, and Potential fluid Crystals of the Organism. Proceedings of the Royal Society **78** (B), 30 und Chem. Zentralbl. 1906, II, 1848.

Amerio, Sui cristalli liquidi del Lehmann. Nuovo Cimento Serie V, Vol. II. Pisa 1901.

Auwers, Vermischte kryoskopische Beobachtungen. Zeitschr. physik. Chem. **32**, 39 [1900].

Bakhuis-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. I, S. 142—154. Vieweg, Braunschweig 1901.

Biach, Dissertation, Freiburg 1902.

Bogojawlensky und Winogradow, Schmelz- und Klärungskurven der flüssigen Kristalle und ihrer Mischungen. Chem. Zentralbl. 1908 (1), 86.

Bose, Ueber die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den kristallinischen Flüssigkeiten. Physik. Zeitschr. **8**, 347; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 449 [1907].

— Für und wider die Emulsionsnatur der kristallinischen Flüssigkeiten. Physik. Zeitschr. **8**, 513 [1907]; Chem. Zentralbl. 1907 (2), 1373.

Bredig und Schukowsky, Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3419 [1904].

Bühner, Beiträge zur Kenntnis der kristallinischen Flüssigkeiten. Dissertation, Marburg 1906.

Coehn, Ueber „flüssige Kristalle". Zeitschr. f. Elektrochem. Jahrg. 1904, 856.

Cotton und Mouton, Neue optische Eigenschaft (magnetische Doppelbrechung) gewisser nicht kolloidaler organischer Flüssigkeiten. Chem. Zentralbl. 1907 (2), 1381.

Eichwald, Neue Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten. Inaug.-Dissertation, Marburg 1904.

Fuchs, Die Gestaltungskraft fließender Kristalle. Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. **8**, 315.

— Die Kontinuität des Aggregatzustandes und die flüssigen Kristalle. Ann. d. Physik (4) **20**, 77 [1906].

Fuchs, Ueber die van der Waalssche Formel. Ann. d. Physik **22**, 469 [1907].
Gattermann und Ritschke, Ueber Azoxyphenoläther. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1738 [1890].
Gattermann, Synthesen aromatischer Aldehyde (Kondensation mit Benzidin). **Ann. 347**, 351 [1906]; **357**, 313 [1907].
Gierig, Kryoskopische Untersuchungen. Dissertation, Greifswald 1901.
Gradenwitz, Reklams Universum **22**, 1243 [1906].
P. Hansen, Flüssig-kristallinische Substanzen. Dissertation, Halle 1907.
Heuß, Dissertation, Freiburg 1904.
Hulett, Der stetige Uebergang fest-flüssig. Zeitschr. physik. Chem. **28**, 629 [1899]; **32**, 60 [1900].
Hulme, Ueber kristallinisch-flüssige Substanzen. Dissertation. Halle 1907.
F. M. Jaeger, Sur les ethers-sels des acides gras avec les deux Phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la Cholestérine qui possèdent trois phases liquides stables. Rec. d. trav. chim. **26**, 311 [1907]; **Chem. Zentralbl. 1907 (2), 1684.**
— Stoffe, die 3-flüssige Phasen bilden. Chem. Zentralbl. 1907 (2), 1321.
— On substances which possess more than one stable liquid state, and on the phenomena observed in anisotropous liquids. Akad. d. Wissensch., Amsterdam 1907, 472.
— On irreversible phase-transitions in substances which may exhibit more than one liquid condition. Akad. d. Wissensch., Amsterdam 1907. 483.
— On the anisotropous liquid phases of the butyric ester of dihydrocholesterol, and on the question as to the necessary presence of an ethylene double bond for the occurrence of these phenomena. Akad. d. Wissensch., Amsterdam 1907, 701.
— Ueber einzelne Probleme der heutigen Kristallkunde und ihre Wichtigkeit für das Studium der Chemie. **Chem. Zentralbl. 1905 (2), 162.**
— On a substance which possesses numerous different liquid phases of which three at least are stable in regard to the isotropous liquid. Akad. d. Wissensch., Amsterdam 1906, 359.
— Sur les ether-sels des acides gras avec la Cholestérine et la Phytostérine, et sur les phases liquides anisotropes des dérivés de la Cholestérine. Rec. de trav. chim. **25**, 334 [1907]; **Chem. Zentralbl. 1907 (1), 13.**
— Bemerkungen über die Phytosterylacetatreaktion von Bömer, als Mittel zum Nachweis der Verfälschung von tierischen und Pflanzenfetten. Chem. Zentralblatt 1907 (1), 703.
Knoevenagel, Entwicklung der Stereochemie zu einer Motostereochemie. Verhandlungen d. naturhistorisch-mediz. Vereins zu Heidelberg Bd. IX. 191 [1907].
de Kock, Ueber Bildung und Umwandlung von fließenden Mischkristallen. Zeitschr. physik. Chem. **48**, 129 [1904].
O. Lehmann, Ueber Jodsilber. Zeitschr. f. Kristallographie I. 120 u. 492 [1877].
— Molekularphysik mit besonderer Berücksichtigung mikroskopischer Untersuchungen. 2 Bände. Leipzig 1888 u. 1889.
— Ueber fließende Kristalle. Zeitschr. physik. Chem. **4**, 462 [1889].
— Die Struktur kristallinischer Flüssigkeiten. Zeitschr. physik. Chem. **5**, 427 [1890].
— Ueber tropfbar-flüssige Kristalle. Wied. Ann. **40**, 401 [1890].
— Ueber kristallinische Flüssigkeiten. Wied. Ann. **41**, 525 [1890]: Zeitschr. f. Kristallogr. **18**, 457 [1890].
— Die Kristallanalyse oder die chemische Analyse durch Beobachtung der Kristallbildung mit Hilfe des Mikroskops. Leipzig 1891.
— Ueber das Zusammenfließen und Ausheilen fließend-weicher Kristalle. Zeitschr. physik. Chem. **18**, 91 [1895].
— Ueber Kontaktbewegung und Myelinformen. Wied. Ann. **56**, 771 [1895].
— Struktur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Kristalle und deren Mischbarkeit mit festen. Ann. d. Physik (4) **2**, 649 [1900]: Verhandlungen d. physik. Ges. **3**, 16 [1900].
— Flüssige Kristalle; Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn Tammann. Ann. d. Physik (4) **5**, 236 [1901].

Lehmann, Ueber künstlichen Dichroismus bei flüssigen Kristallen und Herrn Tammanns Ansicht. Ann. d. Physik (4) **8**, 908 [1902]; **9**, 727 [1902].
— Plastische, fließende und flüssige Kristalle; erzwungene und spontane Homöotropie derselben. Ann. d. Physik (4) **12**, 311 [1903].
— Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen; molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen. W. Engelmann, Leipzig 1904.
— Die Gleichgewichtsform fester und flüssiger Kristalle. Ann. d. Physik (4) **16**, 160; **17**, 728 [1905].
— Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Kristalle. Ann. d. Physik (4) **17**, 728; **18**, 796 (1905).
— Drehung der Polarisationsebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Kristallen. Ann. d. Physik (4) **18**, 808 [1905].
— Scheinbar lebende weiche Kristalle. Chemikerzeitung **30**, Heft 1 [1906].
— Homöotropie und Zwillingsbildung bei fließend-weichen Kristallen. Ann. d. Physik (4) **19**, 1 [1906].
— Fließend-kristallinische Trichiten, deren Kraftwirkungen und Bewegungserscheinungen. Ann. d. Physik (4) **19**, 22 [1906].
— Bemerkungen zu der Notiz von K. Fuchs: Die Gestaltungskraft fließender Kristalle. Verhandlungen d. deutsch. physik. Ges. **8**, 324 [1906].
— Die Gestaltungskraft fließender Kristalle. Verhandlungen d. deutsch. physik. Ges. **8**, 143 u. 331; Physik. Zeitschr. **7**, 722—729 u. 789—793 [1906].
— Flüssige und scheinbar lebende Kristalle. Verhandlungen d. deutsch. physik. Ges. **8**, 528 [1906].
— Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen. Physik. Zeitschr. **7**, 578 [1906].
— Dampf- und Lösungstension an krummen Flächen. Physik. Zeitschr. **7**, 392 [1906].
— Die Bedeutung der flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle für die Theorie der Molekularkräfte. Verhandlungen d. naturwissensch. Vereins in Karlsruhe Bd. 19 [1906].
— Stoffe mit drei flüssigen Zuständen, einem isotrop- und zwei kristallinisch-flüssigen. Zeitschr. physik. Chem. **56**, 750 [1906].
— Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle. Ann. d. Physik (4) **20**, 77 [1906].
— Die Struktur der scheinbar lebenden Kristalle. Ann. d. Physik (4) **20**, 63 [1906].
— Erweiterung des Existenzbereiches flüssiger Kristalle durch Beimischungen. Ann. d. Physik (4) **21**, 181 [1906].
— Molekulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung. Ann. d. Physik (4) **21**, 381 [1906].
— Fließende Kristalle und Organismen. Archiv f. Entwicklungsmechanik der Organismen Bd. 21, Heft 3 [1906].
— Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens. Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der 78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte am 21. September 1906. A. Barke, Leipzig 1906.
— Ueber flüssige Kristalle. Erwiderung auf die Aeußerungen der Herren E. Riecke, B. Weinberg, W. Nernst und K. Fuchs. Physik. Zeitschr. **8**, 42 [1907].
— Flüssige Kristalle und mechanische Technologie. Physik. Zeitschr. **8**, 386 [1907].
— Ueber die van der Waalssche Formel und die Kontinuität der Aggregatzustände. Ann. d. Physik (4) **22**, 469 [1907].
— Fricks physikalische Technik, 7. Aufl. 1 (2), 866, 1114, 1141, 1175.
Nernst, Diskussion über flüssige Kristalle. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 431 [1906].
Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, **2**, 392. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1896—1902.
Przibram, Kristallanalogien zur Entwicklungsmechanik der Organismen. Archiv f. Entwicklungsmechanik **22**, 207 [1906].
Puccianti, Messungen der Viskosität an Lehmannschen flüssigen Kristallen. Chem. Zentralbl. 1907 (2), 277.
Quincke, Ueber freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen. Wied. Ann. **53**, 613 [1894].

Reiger, Ueber die Elastizität von Gelatinelösungen und eine Methode zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit. Physik. Zeitschr. 8, 537 [1907].
Reinitzer, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. Wiener Monatsh. f. Chem. **9**, 421 [1888].
Rhumbler, Aus dem Lückengebiet zwischen organischer und anorganischer Materie. Ergebnisse der Anatomie und Entwicklungsgeschichte **15**, 1905.
Rising, Ueber die Methyl- und Aethyläther des p-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 43 [1904].
Rohloff und Shinjo, Grenze zwischen festem und flüssigem Zustand bei Gelatinelösungen. Chem. Zentralbl. 1907 (2), 569.
van Romburgh, Ueber p-Methoxyzimtsäure. Akad. d. Wissensch., Amsterdam 1900.
Rotarski, Ueber die sogenannten flüssigen Kristalle. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3158 [1903].
— Reduktion von Nitroverbindungen in Gegenwart von Alkali. Chem. Zentralbl. 1905 (2) 893.
— und Shemtschushny, Pyrometrische Untersuchung der sogenannten flüssigen Kristalle. Chemikerzeitung 1904, 1108; Ann. d. Physik (4) **17**, 185 [1905].
Rotinianz und Rotarski, Thermische Untersuchungen einer anisotropen Flüssigkeit. Chem. Zentralbl. 1907 (1), 468.
W. Roux, Angebliche künstliche Erzeugung von Lebewesen. „Umschau" 1906, Nr. 8. Archiv f. Entwicklungsmechanik **24**, 684 [1907].
R. Schenck, Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift, Marburg 1897.
— Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten. Zeitschr. physik. Chem. **25**, 337, 1898.
— Zeitschr. physik. Chem. **27**, 167 [1898].
— Zeitschr. physik. Chem. **28**, 280 [1899].
— und F. Schneider, Zeitschr. physik. Chem. **29**, 546 [1899].
— Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die flüssigen Kristalle. Physikal. Zeitschr. I, 409 u. 425 [1900].
— Erwiderung an Herrn Bakhuis-Roozeboom. Zeitschr. physik. Chem. **32**, 564 [1900].
— Ueber eine Methode zur Ermittelung des Umwandlungspunktes monotropdimorpher Körper. Zeitschr. physik. Chem. **33**, 445 [1900].
— Ueber die Natur der flüssigen Kristalle. Ann. d. Physik (4) **9**, 1053 [1902].
— und Eichwald, Ueber die flüssigen Kristalle. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3873 [1903].
— Ueber die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten und der flüssigen Kristalle. Vortrag auf der Versammlung der Bunsengesellschaft zu Karlsruhe nebst anschließender Diskussion von G. Tammann und O. Lehmann. Zeitschrift f. Elektrochem. 1905, 951.
— Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1905.
F. Schneider, Beiträge zur Kenntnis der kristallinischen Flüssigkeiten. Dissertation, Marburg 1899.
Schönbeck, Beiträge zur Kenntnis der polymorphen Körper. Dissertation, Marburg 1900.
G. Schroeter, Ueber β-Alkylzimtsäuren. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 8 [1908].
Siedentopf, Ueber ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 593 [1906].
— und Sommerfeldt, Ueber die Anfertigung kinematographischer Mikrophotographien der Kristallisationserscheinungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 325 [1907].
Sommerfeldt, Ueber flüssige und scheinbar lebende Kristalle. Physik. Zeitschr. **8**, 799 [1906].
Specht, Dissertation, Halle 1908.
Tammann, Ueber die sogenannten flüssigen Kristalle. Ann. d. Physik (4) **4**, 524 [1901].

Tammann, Ann. d. Physik (4) **8**, 103 [1902].
— Ueber die Natur der flüssigen Kristalle. III. Ann. d. Physik (4) **19**, 421 [1906].
Viola, La legge degli indici razioneli semplici e i cristalli liquidi. Prozessi verbali d. Soc. tosc. di scienze naturali, 17. März 1901; Jahrb. f. Mineralogie (2) **1**, 2 [1902].
Vorländer, Ueber kristallinisch-flüssige Substanzen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 803 [1906].
— Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Kristallisieren. Zeitschr. physik. Chem. **57**, 357 [1906].
— Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1415 [1907].
— und Gahren, Entstehung kristallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1966 [1907].
— Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallinisch-flüssigen Zustand. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1970 [1907].
— Ueber Polymorphie der Flüssigkeiten. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4527 [1907].
— Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Kristalle. Zeitschr. physik. Chem. **61**, 166 [1907].
—, Felix Meyer und Dahlem, Ueber Azo- und Azoxybenzoesäureester. Liebigs Ann. **320**, 122 [1902]; **326**, 331 [1903].
Wallerant, Ueber die Beschaffenheit der kristallisierten Körper. Chem. Zentralblatt 1906 (I), 265.
— Die weichen und flüssigen Kristalle. Chem. Zentralbl. 1906 (I), 265.
— Flüssige Kristalle von Ammoniumoleat. Chem. Zentralbl. 1907 (I), 24.
— Schraubenförmige Entwicklung bei kristallisierten Körpern. Chem. Zentralbl. 1907 (1) 38.
— Flüssige Kristalle von Cholesterylpropionat. Chem. Zentralbl. 1907 (I), 88.
Weinberg, Ueber die theoretische Möglichkeit der Existenz von flüssigen Kristallen. Physik. Zeitschr. **7**, 831 [1906].
Wolfson, Dissertation, Freiburg 1905.

Elektrochemie der nichtwäßrigen Lösungen.

Von

G. Carrara,

Professor an der Technischen Hochschule zu Mailand.

Uebersetzt von Prof. Dr. **Kurt Arndt,** Charlottenburg.

Vorwort.

Zu der vorliegenden Uebersetzung der durch Reichhaltigkeit und Klarheit ausgezeichneten Schrift von G. Carrara, Elettrochimica delle soluzioni non aquose", hat Herr Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst in dem von ihm geleiteten physikalisch-chemischen Kolloquium die Anregung gegeben. Herr Prof. Carrara erteilte auf das Bereitwilligste seine Genehmigung; ihm wie dem Herausgeber dieser Sammlung, Herrn Prof. Felix B. Ahrens, danke ich bestens für ihr freundliches Entgegenkommen. Zugleich möchte ich auch bei dieser Gelegenheit Herrn Geheimrat Nernst für viele wertvolle Ratschläge und gütige Förderungen meinen herzlichen Dank abstatten.

Am Schlusse der Abhandlung habe ich einige Anmerkungen und Ergänzungen gegeben; auf diese wird im Text durch Zahlen, die in eckige Klammern gesetzt sind, verwiesen. Die Zusätze ändern nichts Wesentliches an den Ausführungen von Carrara; im Gegenteil werden durch die in den letzten 1½ Jahren erschienenen Arbeiten seine Darlegungen aufs beste bestätigt.

Charlottenburg, den 10. Oktober 1907.

K. Arndt.

Elektrochemie der nichtwäßrigen Lösungen.

Mitteilung von G. Carrara [1].

Eines der wichtigsten Probleme der gegenwärtigen physikalischen Chemie ist sicherlich die Frage, wie die Natur des Lösungsmittels die Eigenschaften der Lösung beeinflußt.

Die Theorie der verdünnten Lösungen, die fast ausschließlich auf die Untersuchung wäßriger Lösungen begründet wurde, sieht vollständig von der Natur des Lösungsmittels ab und betrachtet es nur als den Raum, in dem sich die Moleküle und die Ionen frei bewegen. Diese Verallgemeinerung hat sich gewiß sehr fruchtbar erwiesen und die großen Ergebnisse, zu denen sie geführt hat, raten uns, sie nicht zu verlassen.

Es sind indessen zahlreiche Widersprüche gegen diese Verallgemeinerung vorhanden, die sich besonders beim Studium der nichtwäßrigen Lösungen zeigen. Augenscheinlich liegt die Sache nicht immer so einfach, wie die Theorie annimmt, sondern das Lösungsmittel selber beeinflußt das Verhalten des gelösten Stoffes. Die völlige Unabhängigkeit ist vielleicht nur ein idealer Grenzfall, mit dem sich in den meisten Fällen die Beobachtung nicht vereinigen läßt. Die wäßrigen Lösungen nähern sich dieser Grenze, so daß es, wie Abegg richtig sagt [1]), ein Glück ist, daß die osmotischen Gesetze zuerst an wäßrigen Lösungen erforscht wurden, wo die Einfachheit der Gesetze seltener durch Einflüsse zweiten Ranges gestört wird.

Die Theorie der Lösungen würde jedoch ihre allgemeine Geltung und ihren Wert verlieren, wenn sie sich nur auf wäßrige Lösungen beschränkte. Der Einfluß, den die Natur des Lösungsmittels hat, ist so wichtig, daß Nernst [2]) Ende 1893 die Hoffnung aussprach, durch das Studium dieses Einflusses werde man dahin gelangen, das Wesen der elektrolytischen Dissoziation zu erkennen. In den letzten Jahren haben sich die Beobachtungen vervielfacht, und das Beobachtungsmaterial ist so umfangreich geworden, daß auch eine kurze Zusammenstellung aller einzelnen zahlenmäßigen Ergebnisse unmöglich ist. Man kann sagen, daß die Mehrzahl der organischen und anorganischen Flüssigkeiten, eine gute Zahl von verflüssigten Gasen und einige feste Substanzen als Lösungsmittel versucht worden sind. Aber obwohl die

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 1078 [1903].

[2]) Theoretische Chemie S. 314. Stuttgart 1893.

interessanten Beobachtungen sich vermehrten, obwohl die Ausnahmen von den allgemeinen Gesetzen neue und wichtige Bestätigungen fanden, obwohl auch einige Beziehungen festere Form annahmen, so ist doch eine Verallgemeinerung noch unzulässig. Jeder Versuch in dieser Richtung würde nach dem Ausspruche von Dutoit[1]) verfrüht sein.

Die Vergleiche sind bis jetzt auf Gruppen und Reihen von Lösungsmitteln beschränkt, die dem gleichen chemischen Typus angehören, und beziehen sich nur auf Lösungen eines und desselben Elektrolyten; und sogar bei diesen Vergleichen trifft man auf die Ausnahmen, welche für die Aenderung der physikalischen Konstanten innerhalb von Reihen charakteristisch sind.

Das Lösungsmittel betätigt sich gegenüber der gelösten Substanz sowohl, indem es sie in einfache Moleküle oder in Ionen dissoziiert, als auch, indem es sie zu Komplexen von Molekülen oder Ionen assoziiert. In vielen Fällen bilden sich durch Vereinigung von Lösungsmittel und Gelöstem neue Gruppen von Molekülen oder Ionen, auf welche noch das Lösungsmittel seine dissoziierende Kraft ausüben kann.

Wir können uns nur unbestimmte Vorstellungen davon machen, wie das Lösungsmittel die Assoziation und die Dissoziation hervorrufen mag, und noch viel weniger wissen wir, welche Beziehungen zwischen diesen beiden Eigenschaften bestehen. Sie zeigen sich verschieden, nicht nur wenn man das Lösungsmittel für ein und dieselbe gelöste Substanz ändert, sondern auch im selben Lösungsmittel, wenn man die gelöste Substanz wechselt, so daß der Gleichgewichtszustand zwischen diesen Eigenschaften des Lösungsmittels, die uns aus Leitfähigkeitsmessungen u. s. w. bekannt werden, die Resultante einer Wechselwirkung ist, die sowohl von der Konstitution des Lösungsmittels, wie von der des gelösten Stoffes abhängt, wie G. Carrara[2]) Ende des Jahres 1896 erkannt hat.

Deshalb kann sich mit dem Wechsel der Elektrolyten auch die Assoziations- und Dissoziationsfähigkeit des Lösungsmittels ändern. Wir kennen verschiedene Beispiele dafür, daß ein Lösungsmittel den einen Elektrolyten ionisiert und einen anderen assoziiert, z. B. Ameisensäure, die nach Zanninovich[3]) Salze, wie KCl, NaCl u. s. w. stark dissoziiert, dagegen Säuren, wie Chlorwasserstoff zu $(HCl)_2$, polymerisiert. Durch ein anderes Lösungsmittel, Aethylencyanid (Bernstein-

[1]) Journ. de Chimie Physique **1**, 617 [1904].
[2]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 184 [1896].
[3]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 311 [1896].

säurenitril), wird nach Bruni und Manuelli[1]) $(C_2H_5)_4NJ$ stark und KJ beträchtlich dissoziiert, während Benzoesäure, Salizylsäure und Urethan assoziiert werden.

Manchmal üben gewisse Lösungsmittel, welche die gewöhnlicheren Elektrolyte, Salze, Säuren u. s. w. nicht spalten, auf gewisse komplexe Verbindungen starke dissoziierende Kraft aus; z. B. ist Brom nach Walden[2]) ein nicht dissoziierendes Lösungsmittel für KBr, $(CH_3)_4NJ$, CBr_3COOH, und ebensowenig nach Plotnikow[3]) für $AlBr_3$, $AsBr_3$, $SnBr_4$. Im Gegenteil findet man für gewisse komplexe Verbindungen $AlBr_7CS_2$ und $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ und ganz besonders für PBr_5, daß die konzentrierten Lösungen (in Brom) eine Leitfähigkeit von derselben Größenordnung haben, wie die konzentrierten Lösungen typischer Salze in Wasser. Diese Erscheinung dürfte darauf beruhen, daß sich Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel bilden, die ihrerseits in Ionen zerfallen können; aus diesem Grunde werden einige Kohlenwasserstoffe in flüssigem SO_2 zu Elektrolyten (Walden).

Die dissoziierende (und ebenso die assoziierende) Kraft eines Lösungsmittels kann aus diesen Gründen nicht als eine wahre und wohldefinierte physikalische Konstante angesehen werden: man muß sie vielmehr für eine allgemeine Eigenschaft des Lösungsmittels halten, die ihren Ursprung ebenso in den physikalischen Konstanten wie in den chemischen Affinitäten hat, die zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoffe bestehen. Aber wenn es auch leicht ist, mittels der elektrischen Leitfähigkeit qualitativ zu erkennen, ob ein Lösungsmittel einen bestimmten Elektrolyten ionisiert oder nicht, so gelingt es doch schwer, die ionisierende Kraft quantitativ zu bestimmen. Diese Schwierigkeit hängt bei den osmotischen Methoden von der geringen Löslichkeit ab, welche die Elektrolyte in vielen Lösungsmitteln besitzen, und bei der elektrischen Methode von der großen Unsicherheit in den Bestimmungen des Grenzwertes, bei beiden endlich von den Widersprüchen, die ihre Ergebnisse untereinander zeigen. Zur Zeit kann die ionisierende Kraft allein durch das von G. Carrara[4]) vorgeschlagene Verfahren gemessen werden: er vergleicht die Volumina der Lösungsmittel, die nötig sind, um denselben Dissoziationsgrad zu erhalten.

Tatsächlich scheint die Ursache der dissoziierenden Kraft eines

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 860 [1905].
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **25**, 220 [1900].
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **48**, 229 [1904].
[4]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 207 [1897].

Lösungsmittels sowohl in den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels selbst, wie in den chemischen Affinitäten zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zu liegen. In der Tat kennt man, wie wir sehen werden, Beziehungen zwischen dissoziierender Kraft und Dielektrizitätskonstante, Assoziationsfaktor, innerer Reibung, Schmelzwärme und Verdampfungswärme u. s. w., und zu gleicher Zeit sind wir einerseits durch den Nachweis, daß chemische Verbindungen von Lösungsmittel und Gelöstem sich abscheiden lassen, anderseits durch Unregelmäßigkeiten im elektrischen und osmotischen Verhalten gezwungen, den Einfluß der chemischen Affinität anzuerkennen.

Unter allen physikalischen Konstanten zeigt die Dielektrizitätskonstante die engste Beziehung zur dissoziierenden Kraft. Nernst[1]) und Thomson[2]) bemerkten, daß die elektrostatische Anziehung der Ionen umso kleiner sein muß, je größer die Dielektrizitätskonstante des sie trennenden Mittels ist, und stellten den Satz auf: daß die Lösungsmittel eine umso höhere dissoziierende Kraft haben, je größer ihre Dielektrizitätskonstante ist. Dieser Satz gilt nicht unbeschränkt, wie Nernst[3]) selbst dargelegt hat. Es handelt sich um einen Parallelismus, der bei der Mehrzahl der gewöhnlicheren Fälle zutrifft. Jedenfalls ist auch so dieser Satz von der größten Wichtigkeit; er hat die allgemeinste Geltung von allen Regeln, die für die dissoziierende Kraft aufgestellt wurden.

In letzter Zeit ist es Walden[4]), indem er die Vergleiche auf einen einzigen Elektrolyten, $N(C_2H_5)_4J$, beschränkte, gelungen, für verschiedene organische Lösungsmittel eine wichtige Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Volumen aufzufinden, bei dem der Dissoziationsgrad gleich ist. Er findet, daß in dem bezeichneten Falle das Produkt aus der Dielektrizitätskonstante in die Kubikwurzel des Volumens konstant ist.

Der Satz oder die Regel von Nernst, wie man manchmal zu sagen pflegt, hat sich bei einer großen Zahl von Lösungsmitteln bewährt, und man kann sagen, daß die beobachteten Ausnahmen nur von einer irrtümlichen Anwendung dieses Satzes herrühren.

Manchmal hat man, wegen der Schwierigkeit, den Dissoziationsgrad zu bestimmen, die Dielektrizitätskonstante mit der molekularen Leitfähigkeit anstatt mit der Dissoziation verglichen und ist dadurch

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **13**, 531 [1894].
[2]) Phil. Mag. **36**, 320 [1893].
[3]) Theoretische Chemie, 2. Aufl., S. 365; 5. Aufl., S. 375.
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **54**, 129 [1906].

zu Widersprüchen gelangt, die später berichtigt wurden. So z. B. verglich H. Cady[1]) die molekularen Leitfähigkeiten verschiedener Salze in flüssigem Ammoniak und in wäßriger Lösung, fand, daß die ersteren viel höher waren als die letzteren, und schloß daraus, daß die ionisierende Kraft des Ammoniaks ebensoviel größer ist als die des Wassers. Goodwin und Thompson[2]) jun. bestimmten die Dielektrizitätskonstante des Ammoniaks, fanden sie etwa 5mal kleiner als die des Wassers bei derselben Temperatur — 34°[3]) und bestätigten die hohe Leitfähigkeit der Salze, ohne daß sie jedoch den Grenzwert der Leitfähigkeit selber erreichen konnten. Dieses Lösungsmittel scheint also eine Ausnahme vom Nernstschen Satze zu bilden, nämlich eine größere dissoziierende Kraft als Wasser und doch eine 5mal kleinere Dielektrizitätskonstante zu besitzen.

Ausgedehntere Untersuchungen von Franklin und Kraus[4]) über dieses Lösungsmittel, bei denen der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit erreicht und der Dissoziationsgrad berechnet wurde, haben gezeigt, daß das Flüssigkeitsvolumen, das nötig ist, um denselben Dissoziationsgrad zu erreichen, viel größer beim Ammoniak als beim Wasser ist, so daß die vermeinte Ausnahme vom Nernst-Thomsonschen Satze sich der Regel einordnet.

Auf demselben Wege kann man vielleicht die Einwände entkräften, die Kahlenberg[5]) erhoben hat. Dieser Autor hat die elektrische Leitfähigkeit von $FeCl_3$, $AgNO_3$, CCl_3COOH in Methyl-, Aethyl- und Amylsulfocyanat, in Aethyl- und Allylisosulfocyanat gemessen und gefunden, daß z. B. CCl_3COOH in den Sulfocyanaten fast die gleiche Leitfähigkeit zeigt wie in flüssiger Cyanwasserstoffsäure, obwohl die Dielektrizitätskonstanten der genannten Sulfocyanate bezw. 33,3, 31,2, 17,1 sind, während die Cyanwasserstoffsäure die Konstante 95 hat. Auch hier wird man nur dann, wenn man an Stelle der Leitfähigkeit den Dissoziationsgrad wird vergleichen können, im stande sein, zu entscheiden, ob die Einwände gerechtfertigt sind oder nicht.

Wie dem auch sei, es ist Tatsache, daß viele Forscher mit Rücksicht auf die Dielektrizitätskonstante (D) die mannigfachsten Substanzen studiert haben, z. B. HCN (D = 95), $HCONH_2$ (D = 84), H_2O (D = 81,7), HCOOH (D = 57), CH_3CN (D = 36), CH_3OH (D = 34), CH_3COCH_3

[1]) Journ. of the phys. Chem. **1**, 737 [1897].
[2]) Physic. Review **8**, 38 [1899].
[3]) Jahrb. der Elektrochem. **6**, 76 [1900].
[4]) Amer. Chem. Journ. **21**, 1, 8 [1899] und **23**, 277 [1900].
[5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 64 [1903].

($D = 21$), NH_3 ($D = 16$), SO_2 ($D = 13{,}7$) u. s. w.; immer ließ sich der Satz von Nernst mit befriedigendem Erfolge anwenden. Das ist aus den Tabellen deutlich zu ersehen, die sich in den Arbeiten von Walden[1]), Dutoit[2]), Brühl[3]), Kahlenberg und Lincoln[4]) finden.

Auch die Assoziationskonstante der Lösungsmittel scheint in naher Beziehung zur dissoziierenden Kraft zu stehen; diese Beziehung ist vielleicht weniger gut umgrenzt als jene zur Dielektrizitätskonstante; und die verschiedenen Ausnahmen sind gesicherter, obwohl auch hier ein gewisser Parallelismus zu bestehen scheint, der nicht zufällig sein kann.

Dutoit und Aston[5]) dachten sich, daß die Energie, welche der Elektrolyt dem Lösungsmittel entnimmt, um sich zu dissoziieren, von der Depolymerisation des Lösungsmittels selber stammt, und schlossen daraus, daß nur die polymerisierten Lösungsmittel ionisierte und deshalb leitende Lösungen geben; auch Crompton[6]) nahm etwa gleichzeitig eine Proportionalität zwischen der Assoziation der Lösungsmittel und der elektrischen Leitfähigkeit an.

Wenn wir die Lösungsmittel nach ihrer dissoziierenden Kraft ordnen, so sehen wir im allgemeinen, daß die stark dissoziierenden Lösungsmittel, wie Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Ameisensäure u. s. w., polymerisiert sind, aber auch eine hohe Dielektrizitätskonstante haben, während jene mit kleiner dissoziierender Kraft, wie Aether, Benzol u. s. w., aus einfachen Molekülen bestehen, aber auch eine kleine Dielektrizitätskonstante besitzen. Deswegen darf man, wenn auch ein gewisser Parallelismus sich nicht leugnen läßt, doch nicht mit Dutoit und Friderich[7]) behaupten, die Grenzwerte der Leitfähigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln seien eine direkte Funktion des Polymerisationsgrades und eine umgekehrte Funktion des Zähigkeitsgrades, und noch viel weniger, daß die elektrolytische Leitfähigkeit eines nicht polymerisierten Lösungsmittels gleich Null sei. Euler[8]) studierte die Leitfähigkeit von KJ, NaJ, NaBr in Lösungsmitteln, die nicht assoziiert sind, aber eine hohe Dielektrizitätskonstante

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **30**, 206 [1902]; Zeitschr. f. physikal. Chem. **54**, 222 [1906].

[2]) Journ. de Chimie physique **1**, 620 [1904].

[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **30**, 1 [1899].

[4]) Journ. physic. Chem. **3**, 12 [1899].

[5]) Comptes Rendus **125** (2), 240 [1897].

[6]) Journ. Chem. Soc. **71**, 925 [1897].

[7]) Bull. Soc. Chim. de Paris (3) **19**, 321 [1898].

[8]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **28**, 619 [1899].

haben, wie Nitrobenzol, Furfurol und Benzonitril, und in Lösungsmitteln, die eine kleine Dielektrizitätskonstante und starke Assoziation zeigen, z. B. Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure; es ergab sich, daß die nicht assoziierten Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante dissoziierten, während jene Lösungsmittel, die polymerisiert sind, aber eine niedrige Dielektrizitätskonstante haben, Elektrolyte, wie KJ, NaJ, NaBr, nicht dissoziieren.

Andere Ausnahmen wären die, welche Bruni und Berti[1]) und in der Folge Frankland und Farmer[2]) für N_2O_4 beobachtet haben; dieses Lösungsmittel dissoziiert nicht, sondern assoziiert die Elektrolyte. Eine weitere Ausnahme würde Ammoniak machen, das auch bei einer dissoziierenden Kraft, die kleiner ist als die des Wassers, dem Elektrolyten, den es löst, eine hohe Leitfähigkeit erteilt, während sein Assoziationsfaktor gleich Eins ist[3]); dasselbe läßt sich von Schwefligsäureanhydrid sagen[4]). Es ist freilich wahr, daß wir über den Assoziationswert noch sehr im ungewissen sind, besonders bei den verflüssigten Gasen, so daß Franklin und Kraus[5]) dem flüssigen Ammoniak einen Assoziationsfaktor beilegen würden, der zu der dissoziierenden Kraft in richtigerem Verhältnis stünde, z. B. zwischen Wasser und den Alkoholen. Es ist jedoch Tatsache, daß man immer größere Ausnahmen hat, wenn man den Parallelismus auf den Grenzwert der Leitfähigkeit beschränkt, wie dies Lincoln[6]) und Walden[7]) zeigten. Der letztere verglich die Grenzwerte der Leitfähigkeit mit dem Assoziationsfaktor vieler Lösungsmittel und folgerte, daß weder dieser Grenzwert umso größer ist, je größer der Assoziationsfaktor des Lösungsmittels, noch etwa die Leitfähigkeit gleich Null ist, wenn das Lösungsmittel nicht polymerisiert ist.

Die anderen physikalischen Konstanten des Lösungsmittels stehen mit der ionisierenden Kraft in weniger guter und anfechtbarerer Beziehung. Das kann man z. B. von der Verdampfungswärme sagen, die nach Obach der Dielektrizitätskonstante parallel läuft[8]), von der spezifischen Wärme, von der Schmelzwärme u. s. w.[9]). Man muß daher

[1]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 151 [1900].
[2]) Jahrb. der Elektrochem. **8**, 118 [1902].
[3]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 206, Tabelle 58 [1902].
[4]) Walden, a. a. O.
[5]) Amer. Chem. Journ. **21**, 1 [1899].
[6]) Journ. physic. Chem. **3**, 457 [1899].
[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 220 [1906].
[8]) Phil. Mag. (5) **32**, 113 [1891].
[9]) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chem. **30**, 51 [1899].

für wahrscheinlich halten, daß jene Eigenschaft, die Brühl Medialenergie des Lösungsmittels nennen wollte (an der oben angeführten Stelle), indem er damit die gesamte aufspaltende und dissoziierende Eigenschaft bezeichnete, mehr oder weniger in Beziehung zu den verschiedenen physikalischen Konstanten ist, in dem Maße, wie diese es zur Dielektrizitätskonstante sind. Vielleicht kann man eine Ausnahme für den Reibungskoeffizienten machen, der nicht so sehr mit der Dissoziation, als mit der Beweglichkeit der Ionen eng verbunden ist und deshalb auch indirekt den Grenzwert beeinflußt. Tatsächlich haben, wie schon erwähnt, Dutoit und Friederich den Satz aufgestellt, daß der Grenzwert umgekehrt proportional der Zähigkeit des Lösungsmittels ist, und zu analogem Schlusse gelangten auch Jones und Carrol[1]). In neuerer Zeit fand Walden[2]), indem er die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen organischen Lösungsmitteln verglich, die folgende Beziehung: Das Produkt aus dem Grenzwert in die innere Reibung ist eine Konstante, die unabhängig vom Lösungsmittel und von der Temperatur ist.

Außer bei den physikalischen Eigenschaften kann endlich, wie angedeutet, der Ursprung der dissoziierenden Kraft auch in der chemischen Affinität gesucht werden.

Der Einfluß der chemischen Affinität tritt in dem ganzen Verhalten der Lösungen so offen hervor, daß man bis vor nicht langer Zeit ihr allein Wichtigkeit beimaß und die Lösungen als chemische Verbindungen nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen ansah (Bunsen).

Mit den modernen Theorien haben sich die Anschauungen geändert; sie sind vielleicht über das Ziel hinausgeschossen, indem sie diesen höchst wichtigen Einfluß zu sehr vernachlässigten. Viele Autoren haben sich damit beschäftigt, Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels oder irgend eines der Elemente, aus denen es besteht, und der dissoziierenden Kraft zu finden. In allgemeiner Form ist die Verbindung des Lösungsmittels mit dem Gelösten die Grundlage verschiedener Theorien geworden, die wir Ciamician, Konovalow, Werner, Brühl u. s. w. verdanken.

Alle diese Theorien stoßen jedoch, wenn sie den allgemeinen und unbestimmten Fall verlassen und ins einzelne gehen, sozusagen bei jedem Schritt auf Schwierigkeiten und Widersprüche. Die Ursache

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **32**, 521 [1904].

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **54**, 129 [1906] u. **55**, 207 [1906].

davon kann man darin suchen, daß man fast ausschließlich die Affinität des Lösungsmittels in Betracht gezogen hat, ohne die gelöste Substanz in der nötigen Weise zu berücksichtigen. Diese Notwendigkeit beruht auf der Tatsache, daß die chemischen Verbindungen in Lösung sich nicht immer nach den beständigen kristallisierten Verbindungen beurteilen und vorhersehen lassen.

Das Musterbeispiel für Verbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe ist das Kristallwasser, dessen Funktion im Molekularkomplex trotz der Theorien nicht immer ganz klar ist und es umsoweniger in der wäßrigen Lösung sein kann, wo die Spaltung in Ionen einerseits und die Angliederung anderer Moleküle des Lösungsmittels anderseits die Erscheinung noch mehr verwickelt, die schon an und für sich ziemlich zusammengesetzt ist.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach osmotischen Methoden können in den verdünnten Lösungen uns nur sehr unsichere Angaben über die Existenz dieser Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem liefern. In der Tat bleibt die Zahl der Moleküle oder Ionen ungeändert, ob sie mit dem Lösungsmittel vereinigt sind oder nicht. Das Ergebnis dieser Vereinigung besteht nur darin, daß die Konzentration der Lösung größer [2] wird, weil das gebundene Lösungsmittel abgezogen werden muß. Diese Konzentrationsänderung ist jedoch in verdünnten Lösungen so klein, daß sie jede Schlußfolgerung in dieser Hinsicht trügerisch macht. In konzentrierten Lösungen liegt die Sache anders, und tatsächlich ergeben sich aus den Untersuchungen von Jones und seinen Schülern[1]) gute Gründe, um in diesen Lösungen nicht nur die Existenz von Hydraten anzunehmen, sondern auch zu behaupten, daß diese zu dem Kristallwasser in Beziehung stehen. Nach Biltz[2]) würde es folgerichtig sein, diese Hydrate auch in den verdünnten Lösungen anzunehmen, weil es in geradem Gegensatze zum Massenwirkungsgesetz stünde, wenn die Hydratation des gelösten Stoffes mit wachsender Konzentration zunähme.

Man hat Beobachtungen angestellt, um zu sehen, wie sich das Kristallwasser gegenüber der dissoziierenden Wirkung eines anderen Lösungsmittels verhält. Untersuchungen von Lobry de Bruyn und Jungius[3]) über Nickelsulfat mit 3, 6 und 7 Molekülen Wasser in Methylalkohol zeigen, daß nur ein einziges Wassermolekül mit dem

[1]) Amer. Chem. Journ. **23**, 189 u. 512 [1900]; **31**, 303 [1904]; Zeitschr. f. physikal. Chem. **49**, 385 [1904].

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **40**, 185 [1902]; Berichte **37**, 3036 [1904].

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 422 [1903].

Salze verbunden bleibt; Bruni und Manuelli[1]) fanden auch, daß in einem wenig dissoziierenden Mittel, wie Uretan, das Kristallwasser mit dem Molekül in verschiedenen Salzen: $MnCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, vereinigt bleibt; hingegen trennt sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Acetamid, das Wasser vom Salze, und dieses wird so gut wie vollständig in seine Ionen gespalten.

Natürlich gestatten diese fesselnden Untersuchungen nicht, die Frage glatt zu entscheiden, auch deshalb, weil das Wasser, wie aus den Beobachtungen von Carrara[2]) bekannt ist, in dissoziierenden Lösungsmitteln gleichfalls in seine Ionen zerfällt, was die Frage verwickelter macht. Indessen kann man versichern, daß die Abtrennung des Kristallwassers in dissoziierenden Lösungsmitteln bei salzartigen Verbindungen wahrscheinlich mit der Ionisation verknüpft ist. Es ist also nicht unwahrscheinlich, daß in diesen Fällen Molekeln des Lösungsmittels an die Stelle von Wassermolekeln treten, jedesmal wenn die Ionenbildung erfolgt. Deshalb erscheint die Folgerung natürlich, daß in ionisierten Lösungen das Lösungsmittel mit den Ionen zusammentritt und daß der Zustand der Ionendissoziation mit den flüssigen Aggregaten in Beziehung steht.

Man suchte diese Annahme experimentell zu prüfen, indem man ein Gemisch zweier Lösungsmittel untersuchte und bestimmte, wie sich deren Verhältnis an den Elektroden während der Elektrolyse ändert. Es ist augenscheinlich, daß wenn eines von beiden im Vergleich zum anderen zunimmt, es zusammen mit den Ionen vom Strome überführt ist.

Die Ergebnisse sind noch gering und widersprechen sich. Als Lobry de Bruyn[3]) Silbernitrat in einem Gemisch von Wasser und Alkohol löste und elektrolysierte, beobachtete er keine Aenderung des Alkohols an den Elektroden. Im Gegenteil fanden Livingstone, Morgan und Kanolt[4]), als sie eine Lösung von $AgNO_3$ in einem Gemisch von Pyridin und Wasser elektrolysierten, einen Ueberschuß von Pyridin an der Kathode; entsprechende Versuche mit $Cu(NO_3)_2$ in Wasser und Alkohol gaben kein ebenso sicheres Resultat, aber es scheint, daß das Wasser an der Kathode zunimmt, so daß man die Existenz einer Verbindung des Ag mit dem Pyridin und des Cu mit dem Wasser annehmen könnte. Diese Beobachtungen lassen jedoch

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 601 [1904].
[2]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 438 [1897].
[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**, 430 [1903].
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **48**, 365 [1904].

noch viele Unsicherheiten bestehen, da ja das einzige sichere Ergebnis das mit dem Pyridin erhaltene ist. Wenn es nun wahr ist, daß dieses eine Base ist, die nach Hantzsch[1]) mit $AgNO_3$ eine wahre Verbindung bildet, die ionisiert werden kann und bei der Ag in ein komplexes Ion einzutreten scheint, so kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß in wäßriger Lösung das Pyridin zum Teil zur Kathode als Ion geführt wird, auch unabhängig von einer Verbindung zwischen ihm und dem Silber.

Auch die nicht wäßrigen Lösungsmittel können wohl definierte Verbindungen mit den Elektrolyten geben, in die das Lösungsmittel, entsprechend dem Kristallwasser in den Salzen, eintritt. Ich erinnere z. B. an die Verbindungen der Salze mit Piperidin, mit Methylsulfid und Aethylsulfid, die von Werner und seinen Schülern[2]) studiert worden sind, die Verbindungen mit Pyridin, Aceton, Alkohol u. s. w. Interessant sind auch die Verbindungen, welche die verflüssigten Gase, wie HCl, HBr, HJ, mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, wie Aether und Aceton, bilden[3]), und jene, die das flüssige Ammoniak[4]) und flüssiges Schwefligsäureanhydrid bildet[5]) u. s. w.

Daß auch bei nicht wäßrigen Lösungsmitteln Typen von Verbindungen bestehen, die den Hydraten analog sind, ist von Jones und Getman[6]) für Alkohol dargelegt worden, so daß man als ziemlich wahrscheinlich ansehen kann, daß auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser die Verbindung der Ionen mit dem Lösungsmittel eine allgemeine Erscheinung sein mag, an welche die elektrolytische Dissoziation geknüpft ist.

Ende 1890 lenkte Ciamician[7]) die Aufmerksamkeit auf diese Möglichkeit, daß sich die Ionen mit dem Lösungsmittel verbinden, und stellte die Hypothese auf, daß die Erscheinung der elektrolytischen Dissoziation darin besteht, daß mehrere Molekeln des Lösungsmittels eines oder beide Ionen des Elektrolyten umschließen und mit ihnen Komplexe bilden, so daß die Ionen von einer Atmosphäre des Lösungsmittels umgeben sind. Aus diesem Grunde mußte die dissoziierende Wirkung von der chemischen Funktion des Lösungsmittels abhängen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **25**, 332 [1900].
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **15**, 1 [1897].
[3]) Archibald und M. Intosh, Jahrb. der Elektrochem. **11**, 253.
[4]) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **21**, 1 [1899].
[5]) Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **30**, 145 [1902].
[6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **49**, 385 [1904].
[7]) Gazz. chim. ital. **21**, I, 437 [1890].

Konovaloff[1]) nimmt an, daß in jedem Falle, nur wenn das Lösungsmittel sich mit dem Gelösten unter Wärmeentwicklung verbindet, starke Ionisation eintritt, während die Ionisation ausbleibt, wenn die Verbindung mangelt.

Der so aufgestellten Hypothese widersprechen verschiedene Tatsachen, z. B. leitet das Gemisch von Wasser und Alkohol den Strom nicht, obwohl beim Mischen Wärme frei wird und Kontraktion eintritt, alles Kennzeichen einer Verbindung; die Pikrinsäure gibt in Benzol, wie bekannt, eine wohldefinierte Verbindung, das Benzenpikrat, und auch diese Lösung leitet nach Kahlenberg und Lincoln[2]) nicht.

Werner wurde durch seine Studien über die Konstitution der anorganischen Verbindungen[3]) dazu geführt, diese Verbindungen der Salze mit Wasser zu betrachten. Die Funktion dieses Wassers würde sein, sich mit dem Metallatom zu vereinigen, indem es die Säurereste als Ionen in Freiheit setzt, und der Metallrest, der von Wassermolekülen umschlossen ist, würde als positives Ion auftreten. Deshalb werden nur die Lösungsmittel, die fähig sind, sich mit dem Metallatom zu vereinigen und das entsprechende Radikal zu bilden, dissoziieren können. Nach diesem Autor ist die erste Bedingung für die elektrolytische Dissoziation eines Salzes, die Fähigkeit seines Metallatomes mit den Molekülen des Lösungsmittels zusammenzutreten, wodurch das innige Band zwischen Metallatom und Säurerest gelöst wird.

Diese Hypothese von Werner ist verführerisch, weil sie auch in gewissem Grade von der Funktion des Kristallwassers Rechenschaft gibt; aber wenn man sie verallgemeinern will, so kann man nicht rechtfertigen, warum sich die Fähigkeit, das komplexe Radikal zu bilden, das als Ion auftritt, auf das Metallatom beschränken soll.

Innerhalb desselben Ideenkreises liegt die Beobachtung von Brühl[4]), daß die dissoziierenden Lösungsmittel im allgemeinen mehrwertige Elemente mit latenten, ungesättigten Valenzen enthalten; es sind im allgemeinen ungesättigte Elemente, die nach einer höheren Valenz streben, und von dieser Tendenz würde die dissoziierende Kraft abhängen.

Er stellte den Satz auf, daß nur die Lösungsmittel, die solche mehrwertigen Elemente mit ungesättigten Valenzen enthalten, disso-

[1]) Wied. Ann. **11**, 161.
[2]) Journ. Physic. Chem. **3**, 12 [1899].
[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **3**, 296 [1893]; **15**, 1 [1897].
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **18**, 514 [1895]; **27**, 319 [1898]; **30**, 1 [1899].

ziieren können. In diesem Sinne ist die stark dissoziierende Kraft des Wassers und der niederen Alkohole dem zweiwertigen Sauerstoff zu verdanken, der vierwertig zu werden strebt, die flüssige Cyanwasserstoffsäure, das Hydrazin, die Nitrile u. s. w. enthalten Stickstoff, der nach der Fünfwertigkeit strebt u. s. w.

Verschiedene Einwände bieten sich sofort gegen diese Erklärung; unter anderem kann man hier fragen, warum Benzol, flüssiges Cyan, Schwefelkohlenstoff, flüssiger Schwefelwasserstoff, Phosphortrichlorid, die auch mehrwertige Elemente enthalten, nicht dissoziieren?

Der Einwand ist so augenscheinlich, daß Brühl selbst in seiner letzten Arbeit seinen Satz ein wenig ändert und sagt, daß er nicht umkehrbar ist, daß er vielmehr eine Beziehung qualitativer Art darstellt, die sowohl von der Natur des Lösungsmittels, wie von jener der gelösten Substanz abhängt. In dieser Form ist der Satz jedoch so unbestimmt, daß er wenig Nutzen bietet.

Uebrigens sind bei allen diesen Theorien sicherlich ähnliche Unbestimmtheiten notwendig. Vielleicht enthalten alle Theorien einen Teil der Wahrheit; aber die ganze Wahrheit kann sich nur durch ihre harmonische Verschmelzung ergeben, die durch eine ausgedehntere Kenntnis der Verbindungen des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz und ihren Ionen ergänzt wird.

Die größte Schwierigkeit besteht darin, das gleichzeitige Auftreten beider Eigenschaften, der dissoziierenden und der assoziierenden, beim selben Lösungsmittel zu erklären. Ich habe im vorangehenden darauf hingewiesen, daß man verschiedene Fälle kennt, in denen mit dem Wechsel des gelösten Elektrolyten Dissoziation oder Assoziation auftritt. Und dies ereignet sich auch, wenn beide Elektrolyte in einem dritten Lösungsmittel in gleicher Weise und Stärke dissoziiert sind. Im allgemeinen denkt man in diesem Falle an Verbindungen mit dem Lösungsmittel, die nicht Elektrolyte sind. Natürlich muß man annehmen, daß deren Natur von jenen Verbindungen verschieden ist, welche die Dissoziation veranlassen oder begleiten.

Die einfachste Hypothese ist folgende: die Polymerisation rührt daher, daß sich mehrere Moleküle des Gelösten mit einem oder mehreren Molekülen des Lösungsmittels verbinden; sobald sich hingegen mehrere Moleküle des Lösungsmittels mit dem positiven und negativen Teil des Gelösten verbinden, dann wird die Anlage zur Dissoziation da sein. In dieser Weise würde man alle Hypothesen über den Ursprung der dissoziierenden Kraft und ihre Beziehungen zur Dielektrizitätskonstante und zur chemischen Affinität vereinigen.

Der Ionisationsvorgang beginnt, indem sich das Lösungsmittel getrennt mit den positiven und den negativen Teilen der Molekeln des Gelösten verbindet. Sobald alle möglichen latenten Atomvalenzen gesättigt sind, dann sind diese Teile für den Ionenzustand frei. Die elektrostatische Anziehung zwischen den entgegengesetzten Ionen, welche ihre freie Bewegung zu verringern und sie wieder im Molekül zu vereinigen strebt, wird umso kleiner, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. So können die entgegengesetzt geladenen Ionen in einem Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante in einem viel kleineren Abstande bestehen, als in einem Lösungsmittel von niedrigerer Dielektrizitätskonstante. Daher wird man vom ersten Lösungsmittel ein kleineres Volumen als vom zweiten gebrauchen, um denselben Dissoziationsgrad zu erhalten.

Die verschiedenen Hypothesen ließen sich in dem Sinne vereinigen, daß man der chemischen Affinität die Aufgabe zuteilt, die Ionen zu bilden, der Dielektrizitätskonstante dagegen die Aufgabe, sie zusammen mit ihrer Hülle von Molekülen des Lösungsmittels zu erhalten, sobald sie einmal gebildet sind. Die Verminderung der elektrostatischen Anziehung allein würde nicht die Dissoziation und noch viel weniger die Freiheit der Ionen erklären. Im Gegenteil ist die Ionisation als Wirkung der chemischen Affinität im Einklang mit der Mehrzahl der Tatsachen und erklärt überdies den so sehr gesuchten Ursprung der zur Dissoziation notwendigen Energie.

Auch diese Betrachtungsweise ist von allgemeinem und unbestimmtem Charakter, wie es der große Umfang des Problems erfordert, und muß sicherlich noch durch viele Tatsachen in Hinsicht auf die Zusammensetzung dieser Verbindungen mit dem Lösungsmittel bekräftigt werden. Zweifellos entspricht am besten dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse die Auffassung, daß die Lösungen unbeständige Verbindungen zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel sind. Diese Auffassung findet sich schon mehr oder weniger klar ausgedrückt bei Guldberg und Waage (Ostwalds Klassiker **104,** S. 17) und bei Mendelejeff (Grundlagen der Chemie, S. 119). Sie findet neuerdings in der Theorie von Abegg (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39,** S. 330) eine elegante Anwendung auf die Theorie der Molekularverbindungen. Durch diese Theorie werden viele Erscheinungen, die in Lösungen auftreten, wie Polymerisation, Dissoziation, Komplexbildung, auf besondere Molekularverbindungen mit dem Lösungsmittel zurückgeführt.

Eine andere Reihe interessanter Probleme ist an den Einfluß der

Natur des Lösungsmittels auf die Eigenschaften der Lösungen geknüpft; sie können um folgende Fragen gruppiert werden:

I. chemische Natur der Ionen;
II. elektrochemische Gesetze;
III. chemische Reaktionen.

I. Chemische Natur der Ionen.

Die Natur der Ionen kann sowohl in Bezug auf die Ionen, die sich durch Selbstionisierung des Lösungsmittels bilden, als auch in Bezug auf die Ionen, die der gelösten Substanz entstammen, betrachtet werden.

Solange man die Ionen in den wäßrigen Lösungen betrachtete, konnte man mit geringen Abweichungen die Definitionen und die Verzeichnisse von Faraday und von Hittorf gelten lassen. Doch die späteren Untersuchungen haben gezeigt, wie viel weiter der Kreis ist und wie wahrscheinlich jede Gruppe und jedes Element Ion sein könnte, vorausgesetzt, daß sich ein geeignetes Lösungsmittel fände.

Die Selbstionisierung eines Lösungsmittels kann mittels seiner elektrischen Leitfähigkeit erkannt werden, unter der Bedingung, daß alle Verunreinigungen ausgeschlossen werden können, die durch die Löslichkeit des Gefäßes oder der Luft verursacht werden; bei dem Lösungsmittel, das sich unseres Wissens am leichtesten reinigen läßt, dem Wasser, gelangten Kohlrausch und Heidwiller[1]) nach langen und geduldigen Versuchen zur kleinsten Leitfähigkeit, die jetzt als endgültig angenommen wird.

Die Schwierigkeiten wachsen natürlich bei den nicht wäßrigen Lösungsmitteln, weil deren Reinigung auf chemischen Wegen immer nur unvollkommen gelingt. Auch die peinlichsten fraktionierten Destillationen sind weit entfernt von der Empfindlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit, so daß Flüssigkeiten, auch wenn sie bei konstanter Temperatur sieden, nach der Leitfähigkeit in mehrere Fraktionen von verschiedener Reinheit geteilt werden können; es scheint, daß gewisse Verunreinigungen in der Lösung katalytisch wirken und die Leitfähigkeit stetig ändern[2]). Auch die Konstanz der Leitfähigkeit genügt nicht, um die Gewißheit zu geben, daß sie von den Ionen des Lösungsmittels allein herrührt: es bieten sich auf anderen Wegen Bestätigungen, wie man sie für das Wasser erlangt hat. Ein Beispiel dieser

[1]) Wied. Ann. **53**, 209 [1894].
[2]) Dutoit u. Levier, Journ. chim. phys. **3**, 435 [1903].

Schwierigkeiten kann die Entfernung des Wassers aus solchen Lösungsmitteln bieten, in denen es sich in jedem Verhältnis löst. Alle entwässerten Lösungsmittel geben nur eine Bürgschaft, die bis zu 0,01 % geht, wenn man optimistisch urteilt, und die weit entfernt ist von den Werten für die Ionenkonzentration der Ionen des Lösungsmittels, welche bekanntlich z. B. beim Wasser $1{,}07 \cdot 10^{-7}$ beträgt[1]). Da ferner wahrscheinlich das Wasser in diesen Lösungsmitteln dissoziiert ist, wie es schon für einige gezeigt wurde, so ist augenscheinlich, wie unsicher diese Messungen sind.

Ein einziges Lösungsmittel ist unter solchen Vorsichtsmaßregeln für seine Reinheit, die sich den von Kohlrausch beim Wasser angewandten vergleichen lassen, untersucht worden, nämlich Methylalkohol, für den Carrara[2]) eine kleinste Leitfähigkeit von einer Größenordnung fand, die sich der des Wassers nähert, nämlich $0{,}07 \cdot 10^{-6}$; aber wahrscheinlich kann auch dieser Wert noch verkleinert werden, weil bei einigen Messungen an Gasketten Carrara und D'Agostini[3]) die Ionenkonzentration $0{,}07 \cdot 10^{-7}$ fanden.

Walden[4]) hat genaue Leitfähigkeitsmessungen an organischen Lösungsmitteln angestellt und bemerkt, daß alle gut dissoziierenden Lösungsmittel eine spezifische Leitfähigkeit von einer Größenordnung haben, die fast gleichmäßig zwischen $\varkappa = 1 \cdot 10^{-7}$ und $\varkappa = 5 \cdot 10^{-7}$ liegt. Nach diesem Autor kommen die höheren Leitfähigkeitswerte den Substanzen zu, welche die Gruppen OH und CO enthalten. Die ersten Glieder der Reihen geben höhere Werte. Genaue Messungen sind auch für flüssiges Ammoniak von Frenzel[5]) angestellt worden, der die Werte etwa 4mal größer als bei Wasser gefunden hat. Dutoit und Levier[6]) haben dasselbe für Aceton getan u. s. w. Aber für die meisten Lösungsmittel ist noch nicht bewiesen worden, daß die erhaltenen Endwerte die kleinstmöglichen sind. Nur dann, wenn man auf anderem Wege übereinstimmende Ionenkonzentrationen erhält, kann man sie, wie z. B. beim Wasser, für sicher halten.

Die Anhaltspunkte, die sich bieten, um zu beurteilen, welche Ionen eine Substanz bilden kann, sind im allgemeinen Analogieschlüsse. Ist die Existenz einer Leitfähigkeit gegeben, so kann man

[1]) Wied. Ann. **53**, 209.
[2]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 438 [1897].
[3]) Atti R. Istituto Veneto. Februar 1903.
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **43**, 400 [1903]; **46**, 163 [1903].
[5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 477 [1900].
[6]) Journ. Chim. Phys. **3**, 435 [1905].

auf die Frage, welche Ionen davon die Ursache sind, antworten, indem man sich im allgemeinen auf chemische Kennzeichen stützt. Die Gegenprobe kann in wenigen Fällen durch die Produkte der Elektrolyse gegeben werden und durch die Entladungspotentiale der einzelnen Ionen. Ohne diese letzteren würden wir keinen rechten Grund haben, im Wasser außer den Ionen $H^{\cdot}$ und OH' das Ion O'' anzunehmen.

In nicht wäßrigen Lösungsmitteln sind die Bestimmungen der Entladungspotentiale sehr spärlich; ich erinnere an die, welche Frenzel[1]) an flüssigem Ammoniak gemacht hat; er fand hier drei Potentiale, die den Ionen $(NH_2' + H^{\cdot})$, $(NH'' + 2H^{\cdot})$, $(N''' + 3H^{\cdot})$ entsprechen. Walden hat mehrere organische Substanzen geprüft und ihre wahrscheinlichen Ionen aus der chemischen Konstitution der Molekel abgeleitet; es ist zu wünschen, daß man für sie bald auf einem weniger hypothetischen Wege Bestätigung findet.

Die nicht wäßrigen Lösungsmittel können Substanzen lösen und ionisieren, welche nach ihrem chemischen Verhalten in wäßriger Lösung nicht in die alte Reihe der Ionen hätten eintreten können; Walden nennt sie anomale Elektrolyte[2]). So können z. B. in flüssiger, schwefliger Säure oder in Sulfurylchlorid oder in Arsentrichlorid die Halogene, frei oder untereinander verbunden, Verbindungen von Halogenen mit Metalloiden, tertiäre Stickstoffbasen, Kohlenwasserstoffe, Alkyljodide u. s. w. als Ionen auftreten. Unter diesen Beispielen ist die Ionisation des Broms in SO_2 besonders interessant, bei der wahrscheinlich zwei gleiche Atome entgegengesetzte elektrische Ladung haben können ($\overset{+}{Br}$ und $\overset{-}{Br}$); gleiches gilt von den Ionen der Verbindungen zwischen Halogenen ($JCl = \overset{+}{J} + \overset{-}{Cl}$) [3]. Die Ionisation der Kohlenwasserstoffe, wie Triphenyl in SO_2, ist vermutlich der Verbindung mit dem Lösungsmittel zuzuschreiben; jene des Phosphoroxybromids und Pentabromids hängt wahrscheinlich von den entsprechenden Ionen $PO^{III} \longrightarrow 3Br'$, $P^{V} \longrightarrow 5Br'$ ab. Auch die flüssigen Säuren HCl, HBr, HJ dissoziieren in Ionen solche Substanzen, die man in Wasser nicht als Elektrolyte ansieht, wie Aethyläther, Aceton, Acetamid, Acetonitril u. s. w. Auch für diese ist die einfachste Hypothese die, daß sich Additionsprodukte mit dem Lösungsmittel bilden.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **43**, 385 [1903].

II. Die elektrochemischen Gesetze.

Gesetz von Faraday. — Dieses Grundgesetz der Elektrochemie ist bei allen Untersuchungen über die Leitfähigkeit, über die Ueberführungszahlen u. s. w. in nicht wäßrigen Lösungen stillschweigend als gültig angenommen worden. Die direkten Untersuchungen zur Prüfung des Faradayschen Gesetzes sind hingegen wenig zahlreich. Wir haben die Untersuchungen von Kahlenberg[1]), welcher fand, daß $AgNO_3$ in Pyridin, Anilin, Benzonitril, Chinolin, Aceton gelöst, dem Faradayschen Gesetze in allen den Fällen folgt, in denen man alle Nebenreaktionen ausschließen kann. Richards und Newsome Stull[2]) elektrolysierten $AgNO_3$ in Wasser bei 20° und in geschmolzenen Alkalinitraten bei 250° und fanden, daß sich das Gesetz in aller Strenge anwenden ließ. Zum selben Schlusse kam Auerbach[3]) für andere geschmolzene Salze, PbJ_2 und $PbCl_2$. Im allgemeinen haben also weder Lösungsmittel noch Temperatur bestimmten Einfluß auf das Faradaysche Gesetz, das eines der strengsten Gesetze bleibt, die wir kennen. Nichtsdestoweniger gibt es einen noch nicht aufgeklärten Fall von Leitfähigkeit, der dem Gesetze nicht zu folgen scheint; er ist von H. P. Cady[4]) beobachtet worden und bezieht sich auf Natriummetall, das in flüssigem Ammoniak gelöst ist. Diese Lösung hat tiefblaue Farbe, besitzt gute Leitfähigkeit, die sich mit der Konzentration nicht zu ändern scheint, und zeigt keine Spur von Polarisation; d. h. die Leitfähigkeit dieser Lösung würde die Kennzeichen metallischer Leitfähigkeit aufweisen. Franklin und Kraus wiederholten die Versuche[5]) und fanden, daß die Leitfähigkeit sich in der Tat nur sehr wenig mit der Konzentration ändert; Legrand[6]) schließt aus der Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient positiv ist, daß es sich um elektrolytische Leitfähigkeit handelt. Wie man sieht, muß die Ausnahme besser untersucht werden, bevor man darüber entscheiden kann.

Andere Ausnahmen vom Faradayschen Gesetz finden sich bei den hier nicht hergehörigen festen Lösungen, und unter anderen bei jenen Oxydgemischen, die von Nernst[7]) untersucht sind, welche bei hoher

[1]) Journ. of the phys. Chem. **4**, 349 [1900].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **42**, 621 [1903].
[3]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **28**, 1 [1901].
[4]) Journ. of the phys. Chem. **1**, 707.
[5]) Amer. Chem. Journ. **23**, 277.
[6]) L'Eclairage électrique **26**, 88 [1901].
[7]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 41 [1899].

Temperatur eine Leitfähigkeit haben, die man allen Grund hat, für elektrolytisch zu halten, obwohl sich kein Metall sichtbar an der Elektrode abscheidet. Auch hier ist die Ausnahme mehr scheinbar als wirklich, weil sekundäre Oxydationserscheinungen, wie Bose[1]) gezeigt hat, dazwischen treten, die von der Luft oder dem an der Anode entwickelten Sauerstoff herrühren, so daß die Abscheidung von Metall verdeckt wird.

Gesetz von Kohlrausch. — Das Gesetz von Kohlrausch von der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und dem Streben nach dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit zeigt in nicht wäßrigen Lösungsmitteln die mannigfachsten und widersprechendsten Fälle.

Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit, von dem der Dissoziationsgrad und infolgedessen unser ganzes Urteil über die dissoziierende Kraft abhängt, ist einer der unsichersten Werte in nicht wäßrigen Lösungen. Durch diese Unsicherheit wird eine große Zahl der widersprechenden Ergebnisse verschuldet, die bis jetzt erhalten wurden. In Wasser kann man in vielen Fällen experimentell diesen Grenzwert erreichen oder sich ihm so weit nähern, daß eine der üblichen Extrapolationsrechnungen einen nur wenig von der Wahrheit verschiedenen Wert ergibt. Dies verdankt man der großen dissoziierenden Kraft des Wassers, infolge deren man schon bei einer verhältnismäßig nicht besonders großen Verdünnung sehr nahe beim gesuchten Werte sein kann. Aus diesem Grunde liegt in diesem Falle die spezifische Leitfähigkeit der Lösung, die dem Grenzwert benachbart ist, noch weit entfernt von der spezifischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels, so daß man keinen großen Fehler im Endresultat begeht, wenn man die zweite von der ersten abzieht.

Bei den organischen Lösungsmitteln, vornehmlich bei denen, die wenig dissoziieren, und ganz besonders bei solchen, deren Eigenleitfähigkeit verhältnismäßig hoch ist, nähert sich die spezifische Leitfähigkeit der Lösung schließlich der Größenordnung, welche der Leitfähigkeit des Lösungsmittels zukommt. In diesen Fällen erhält man kein genaues Resultat, wenn man von der Leitfähigkeit der Lösung die des Lösungsmittels abzieht, und alle die Unsicherheiten, die ich angedeutet habe, als ich von der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels sprach, werfen sich auf den Grenzwert, indem sie durch die Verdünnung vervielfacht werden.

---

[1]) Jahrb. der Elektrochem. **9**, 220 [1902].

Ferner kann in Lösungsmitteln, die kleine, innere Reibung haben und deshalb den Ionen eine große Geschwindigkeit erlauben, eine kleine Vermehrung der Ionenzahl eine verhältnismäßig große Zunahme der molekularen Leitfähigkeit bewirken. Auch der umgekehrte Fall kann eintreten, wenn das Lösungsmittel hohe innere Reibung besitzt. Daher kommt es, daß die Grenzwerte in den verschiedenen Lösungsmitteln für ein und denselben Elektrolyten in den weitesten Grenzen schwanken können. Diese Tatsache ist schon von Carrara Ende 1894 [1]) gezeigt worden und zwar in Bezug auf die Leitfähigkeit des Triäthylsulfinjodids, das in einer Reihe von Alkoholen und in Aceton gelöst wurde. Während man für Wasser in reziproken Siemenseinheiten $\mu_\infty = 107$ fand, ergaben sich in den genannten Lösungsmitteln Werte, die von $\mu_\infty = 167$ für Aceton und $\mu_\infty = 134$ für Methylalkohol auf etwa $\mu_\infty = 2$ für Isobutylalkohol, Isoamylalkohol, Trimethylkarbinol u. s. w. herabgingen. Walden hat kürzlich [2]) die Tatsachen in Bezug auf Tetraäthylammoniumjodid in zahlreichen Lösungsmitteln von verschiedenem chemischen Typus bestätigt; er kam zu Werten, die in reziproken Ohm von 225 für Aceton bis gegen 2 für Tetranitromethan u. s. w. gehen und fand, wie schon früher erwähnt wurde, daß für ein und denselben Elektrolyten $[N(C_2H_5)_4J]$ in vielen organischen Lösungsmitteln das Produkt aus dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit in die innere Reibung eine Konstante darstellt, die unabhängig ist von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur. Der Wert dieser Konstanten ist ungefähr 0,700 [3]).

Es gibt nicht wenige Beispiele dafür, daß man die molekulare Leitfähigkeit bei einem gewissen Werte beharren oder mit zunehmender Verdünnung kleiner werden sieht. Diese Erscheinung schreibt man in wäßrigen Lösungen Spuren von Verunreinigungen zu, die im Wasser enthalten sind (NH_3, CO_2 u. s. w.); in nicht wäßrigen Lösungen und besonders in jenen, die kleine Leitfähigkeiten geben, beobachtet man sie viel häufiger als in Wasser; manchmal beginnt sie schon bei den ersten Verdünnungen, weshalb jene Lösungen kein Streben zur Grenze zeigen. Begreiflicherweise kann man in diesen Fällen nicht mehr von einer Bestätigung des Gesetzes von Kohlrausch sprechen.

Der Grund dieser Erscheinung ist in Wahrheit wenig klar; im allgemeinen schreibt man sie chemischen Umsetzungen oder der Absorption der gelösten Substanz zu, die durch das Platinschwarz der

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 504 [1894].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **54**, 222 [1906].
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **55**, 246 [1906].

Elektroden verursacht wird [1]). Aber auch wenn man keine platinierten Elektroden verwendet, hat man in gewissen Lösungsmitteln Anzeichen für chemische Umsetzungen, bei denen vermutlich die Verunreinigungen oder die gelöste Substanz selbst katalytisch wirken können. Ein Beispiel dieser Art dürfte Walden [2]) in dem Tetraäthylammoniumjodid beschrieben haben, dessen Leitfähigkeit sich mit der Zeit ändert.

Das Gesetz von Kohlrausch ist auf verhältnismäßig wenige Lösungsmittel und mit widersprechenden Ergebnissen angewandt worden. Ende 1897 hatte Carrara bemerkt, daß in Methylalkohol wie in Wasser die Halogene fast die gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten haben und daß Na und K denselben Wert der Wanderungsgeschwindigkeit hatten, wenn man ihn aus den verschiedenen Halogensalzen berechnete, in anderen Worten, daß das Gesetz anwendbar war; eine Ausnahme zeigte sich, wenn man die Salze des Ammoniums, des Tetraäthylammoniumjodids oder des Sulfoniums in den Kreis der Betrachtung zog, für welche der Autor die Ausnahme zulassen oder die Annahme machen muß, daß in einigen wenigen Fällen ein und dasselbe Ion eine verschiedene Geschwindigkeit hat je nach dem Salze, dem es angehört. Nach Walden [3]) bewährt sich das Gesetz auch bei Acetonitril, wenn man von einigen Unterschieden in der Größenordnung bei der Ionengeschwindigkeit gegenüber den wäßrigen Lösungen absieht. Derselbe Autor findet es auch auf Epichlorhydrin anwendbar; Dutoit und Levier [4]) bestätigten es für Aceton als Lösungsmittel.

Dagegen bewährt sich in Schwefligsäureanhydrid [5]) und in flüssigem Ammoniak [6]) das Gesetz nicht. Indessen haben bei neuen Messungen Franklin und Hamilton Cady [7]) das Gesetz auf Lösungen in diesem Lösungsmittel mit gutem Erfolge angewandt.

Verdünnungsgesetz. — Diese Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Lösungen findet bekanntlich bei den starken Elektrolyten schon in wäßriger Lösung Ausnahmen. Viele Autoren haben sich bemüht, diese Ausnahmen zu erklären; die einen, wie Jahn, streben zu beweisen, daß das Massenwirkungsgesetz auf die Lösungen anwendbar ist, vorausgesetzt, daß man den wahren Wert

[1]) Dutoit u. Levier, Journ. de Chim. Phys. **3**, 435 [1905].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **54**, 144 [1906].
[3]) A. a. O.
[4]) Journ. de Chim. Phys. **3**, 434 [1905].
[5]) Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **30**, 170 [1902].
[6]) Legrand, Jahrb. der Elektrochem. **8**, 112 [1901].
[7]) Amer. Chem. Journ. **26**, 499 [1904].

des dissoziierten Teiles kennt und nicht jenen Wert gebraucht, der aus der Leitfähigkeit hergeleitet wird, $\alpha = \frac{\Lambda\varphi}{\Lambda\infty}$; andere, wie Arrhenius und seine Schüler, suchen zu zeigen, daß das Massenwirkungsgesetz keinenfalls auf die Lösungen angewandt werden darf und daß die guten Uebereinstimmungen, die man bei den schwachen Elektrolyten findet, vielmehr der Verminderung der störenden Ursache zu verdanken sind, nämlich der elektrischen Ladung der Ionen, durch welche ein osmotischer Druck erzeugt wird, der nicht der Ionenkonzentration proportional ist.

Das Studium dieses Gesetzes an nichtwäßrigen Lösungsmitteln kann den Weg bieten, die schwierige Frage zu lösen. Bis jetzt sind freilich die Ergebnisse noch unsicher; so findet Wakemann[1]) für starke Elektrolyte in Gemischen von Aethylalkohol und Wasser das Gesetz nicht anwendbar, Wildermann[2]) findet in absolutem Alkohol und für Trichloressigsäure, daß das Gesetz zutrifft. Carrara[3]) findet es auch in Methylalkohol anwendbar, indem er bemerkt, daß unter den vorgeschlagenen Formeln die von Ostwald besser für die Säuren und die Basen, jene von Rudolphi für die Salze gilt. Im Gegensatz hierzu finden Cohen[4]) und Lincoln[5]), daß das Gesetz sich auf alkoholische Lösungen nicht anwenden läßt; Godlewski[6]) fand indessen, als er schwache Säuren an Stelle von Salzen untersuchte, daß das Ostwaldsche Gesetz sowohl in absolutem Aethylalkohol, wie in Gemischen von Aethylalkohol und Wasser aufs beste anwendbar ist; dadurch wird der Autor zu dem Schlusse bewogen, daß jene Substanzen, die dem Gesetze in wäßriger Lösung folgen, es auch in alkoholischer Lösung tun. Hingegen bewährt sich das Gesetz nicht in flüssigem Schwefligsäureanhydrid[7]).

In Hinsicht auf die verschiedenen Formeln von Ostwald, von Rudolphi und von van't Hoff ist es interessant, eine Beziehung zu den Verbindungen der Ionen mit dem Lösungsmittel zu sehen, die von Livingstone, Morgan und Kanolt[8]) studiert ist. Nach diesen Autoren läßt sich aus dem Massenwirkungsgesetz über das Gleich-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **11**, 49 [1893].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **14**, 247 [1894].
[3]) A. a. O.
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **25**, 5 [1898].
[5]) Journ. of the phys. Chem. **3**, 492 [1899].
[6]) Journ. de Chim. Phys. **3**, 393 [1905].
[7]) Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **30**, 170 [1901].
[8]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 90 [1905].

gewicht zwischen den an das Lösungsmittel gebundenen Ionen und dem Lösungsmittel selbst entnehmen, daß die Ostwaldsche Formel anwendbar ist, wenn sich keine komplexen Ionen bilden, und die empirischen Formeln von Rudolphi und von van't Hoff, sobald zwei Ionen derselben Arten sich mit dem Lösungsmittel vereinen. Wenn hingegen beide Ionen sich kondensieren, so kommt man zu einer allgemeineren Formel $\frac{C_i^n}{C_s} = \text{konst.}$, die schon von Bancroft vorgeschlagen wurde [1]).

Ueberführungszahlen. — Der Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf die relative Geschwindigkeit oder auf die Ueberführungszahl der Ionen ist im allgemeinen von derselben Ordnung wie jener, der sich in wäßrigen Lösungen bei Konzentrationsänderungen zeigt. In methylalkoholischen Lösungen verhalten sich nach Carrara [2]) die Ueberführungszahlen so, wie wenn die Lösung konzentrierter wäre als eine entsprechende wäßrige Lösung. Die Schwierigkeiten, denen man bei diesen Messungen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln begegnet, sind: die mangelnde Löslichkeit der Elektrolyte in vielen Lösungsmitteln, die manchmal nicht zu vernachlässigende Leitfähigkeit des Lösungsmittels selber, die Reaktionsprodukte an den Elektroden. Aus allen diesen Gründen sind die Ueberführungszahlen hauptsächlich in alkoholischen und alkoholisch-wäßrigen Lösungen studiert worden. Schon in der ersten klassischen Arbeit von Hittorf finden sich Messungen in Aethylalkohol [4] und Amylalkohol für die Salze CdJ_2, ZnJ_2, $AgNO_3$ u. s. w., aus denen die Existenz von komplexen Ionen, die an der Wanderung teilnehmen, besonders in konzentrierten Lösungen, deutlich hervorgeht. Diese Untersuchungen wurden von Lenz 1882 auf Lösungen in Methylalkohol und in Gemischen von Alkohol und Wasser ausgedehnt. Messungen der Ueberführungszahlen sind auch von Campetti [3]) in Aethylalkohol und Methylalkohol mit $AgNO_3$ und LiCl angestellt worden; von Cattaneo [4]) in Glyzerin für die Salze NaCl und NH_4Cl, der trotz der großen Zähigkeit dieses Lösungsmittels nur wenig verschiedene Zahlen für die relative Geschwindigkeit beider Ionen erhielt; von Mather [5]) in alkoholischen und alkoholisch-wäßrigen Lösungen von Silbersalzen. In Methylalkohol sind von

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **31**, 188 [1899].
[2]) Atti R. Acc. dei Lincei **4**, 339 [1901].
[3]) Nuovo Cimento (35°) **3**, 225 [1894].
[4]) Atti R. Acc. dei Lincei **5**, 2. Sem., 207 [1896].
[5]) Amer. Chem. Journ. **26**, 478 [1901].

Carrara[1]) viele zwei-ionige und drei-ionige Elektrolyte [5] untersucht worden; er kam zu dem Schlusse, daß die Ueberführungszahl der Ionen eines Elektrolyten einem und demselben Werte zustrebt, welches auch das Lösungsmittel sei, in dem er gelöst ist. In Methylalkohol sind dann noch andere Untersuchungen von Dempwolff[2]) gemacht worden.

Außer in den Alkoholen liegen interessante Messungen[3]) in Pyridin, in Acetonitril und in Aethylalkohol mit $AgNO_3$ bei wechselnden Konzentrationen vor, die fast gleichzeitig zu denselben Schlußfolgerungen von Carrara führen, daß die Werte der Ueberführungszahl gegen einen und denselben Grenzwert für alle Lösungsmittel hinstreben. Interessant sind auch die Messungsergebnisse von Franklin und Cady[4]) in flüssigem Ammoniak, welche im Gegensatz zu den vorhergehenden die Methode benutzten, die auf der direkten Beobachtung der Grenzflächen beruht [6]; sie haben verschiedene Nitrate, Chloride und Jodide bei wechselnden Konzentrationen untersucht. Sie fanden, daß für einige Stoffe wie NaCl, KNO_3 u. s. w. die Geschwindigkeit von der Verdünnung unabhängig ist, während sie für andere mit der Konzentration beträchtlich zunimmt.

Seit den ersten Untersuchungen von Hittorf sind die Aenderungen der Ueberführungszahl mit der Konzentration auch in wäßriger Lösung der Gegenwart von komplexen Ionen zugeschrieben worden, die besonders bei den Halogensalzen des Kadmiums und des Zinks, später durch Noyes auch bei den Baryumsalzen nachgewiesen wurden.

Diese Unterschiede, die immer in wäßriger Lösung und in Rücksicht auf das Anion betrachtet wurden, nehmen in den meisten Fällen mit steigender Verdünnung ab; es gibt jedoch auch einige Fälle, in denen das Gegenteil stattfindet, wie bei $AgNO_3$ und $NaNO_3$. Dieser Unterschied im Gange kann dazu dienen, das Vorzeichen der Ladung des komplexen Ions zu bestimmen, das negativ im ersten und positiv im zweiten Falle sein wird. In nichtwäßrigen Lösungsmitteln können diese Aenderungen nach Carrara ein wichtiges Kennzeichen bilden, um den Zustand der gelösten Substanz zu ermitteln, weil es sich ergeben kann, daß je nach dem Lösungsmittel die Ionisation eines und desselben Salzes komplexe Ionen von verschiedener Ladung liefert.

[1]) A. a. O. 1901.
[2]) Physikal. Zeitschr. **5**, 637 [1904].
[3]) Schlundt, Journ. of the phys. Chem. **6**, 159 [1902].
[4]) Amer. Chem. Journ. **26**, 499 [1904].

So schließt auch Schlundt, daß in Pyridin komplexe Kationen auftreten können, während in Wasser komplexe Anionen anzunehmen sind.

Molekulargewicht und Dissoziation. — Es war schon bei der Besprechung der dissoziierenden Kraft gesagt worden, wie bei den verschiedenen Lösungsmitteln die größten Ausnahmen von den osmotischen Gesetzen eintreten und wie hauptsächlich aus diesem Grunde Zweifel aufgestiegen sind, ob man diese Gesetze auf nichtwäßrige Lösungen anwenden darf.

Jedoch auch in wäßrigen Lösungen sind die Ausnahmen alles andere als selten, sowie man sich nur ein wenig von den verdünnten Lösungen entfernt. Schon in den Anfängen der Theorie, im Jahre 1887, bemerkte Tammann[1]), daß der Fall sehr häufig ist, daß die Dampfspannungen nicht proportional mit der Konzentration abnehmen; und Planck[2]) kam beim Versuche, diese Tatsache zu erklären, zur Annahme, daß auch bei den Lösungen die Dissoziation mit der Zeit zunimmt, wie bei den Gasen.

In den letzten Jahren sind diese Ausnahmen vermehrt worden: manchmal bemerkte man, daß die Molekulargewichte gewisser Salze mit der Verdünnung zunehmen, bevor sie abnehmen; in anderen Fällen hat man Dissoziationsminima beim Aendern der Konzentration wahrgenommen. Gewisse Salze zeigen, obwohl sie merklich leiten, normales Molekulargewicht u. s. w. Wie sehr auch einige dieser Ausnahmen der Bestätigung bedürfen und wahrscheinlich auf dem Fehler beruhen, daß die Lösungen nicht genügend verdünnt sind, so kann man doch nicht leugnen, daß auch im Wasser die osmotischen Beziehungen nicht immer so einfach sind, wie die Theorie es möchte, und man ist deshalb genötigt, sekundäre Hydratationserscheinungen[3]) oder Assoziationserscheinungen zu Hilfe zu nehmen.

Was nun beim Wasser eine Ausnahme bildet, ist bei organischen Lösungsmitteln sozusagen die Regel. Der Mißklang zwischen dem nach der osmotischen Methode berechneten und dem aus der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationsgrad wird fast immer vorhanden sein, sobald man geeignete Vergleiche anstellt, und sehr häufig gibt die wachsende Verdünnung eine Zunahme des Molekulargewichtes.

Die ersten Versuche von Raoult[4]) hatten glauben lassen, daß die Elektrolyte in Aethylalkohol nicht dissoziiert wären; indessen haben

[1]) Wied. Ann. **36**, 692 [1889].
[2]) Wied. Ann. **34**, 139 [1888].
[3]) Jones, Biltz u. s. w. a. a. O.
[4]) Comptes Rendus **107**, 442 [1888].

die späteren von Beckmann[1]) diese Auffassung geändert: es war Wölfer[2]), der bei der Wiederholung der Raoultschen Versuche zuerst bemerkte, daß die Salze im Alkohol dissoziiert waren, aber daß der durch die Siedepunktserhöhung erhaltene Dissoziationsgrad kleiner war als der durch die Leitfähigkeit ermittelte. Später vervielfachten sich die Versuche: Schlamp[3]) maß die Koeffizienten i von van't Hoff für einige Salze in Propylalkohol und schloß, daß die osmotische Methode eine Dissoziation ausschließen würde, während die Leitfähigkeit beweist, daß sie vorhanden ist. Entsprechende Ergebnisse hatte Carrara[4]) in Aceton, Methyl- und Aethylalkohol für $S(CH_3)_3J$. Kerler[5]) fand in Methyl- und Aethylalkohol, daß das Molekulargewicht mit wachsender Verdünnung zunimmt. Salvadori beobachtet in denselben Lösungsmitteln, aber bei drei-ionigen Salzen, einen regelmäßigen Gang des Molekulargewichtes[6]); Jones und King[7]) und Jones allein[8]) beobachten in diesen Lösungsmitteln, daß im allgemeinen die Molekulargewichte der verschiedenen Alkalisalze mit zunehmender Verdünnung kleiner werden und daß in Bezug auf den Dissoziationsgrad die Nernstsche Regel bestätigt sein würde.

Werner und seine Schüler[9]) finden für zahlreiche Halogensalze von Schwermetallen in Pyridin, Piperidin, Alkylsulfiden, Benzonitril, daß einige Elektrolyte dissoziiert, andere polymerisiert oder mit dem Lösungsmittel verbunden sind. Im allgemeinen wird das Molekulargewicht mit zunehmender Verdünnung kleiner; aber es gibt auch einige Fälle, wie $ZnBr_2$ und $CuBr_2$ in Methylsulfid, wo das Molekulargewicht zunimmt. Auch Schröder[10]) findet durch das Molekulargewicht in Pyridin, daß eine Verbindung mit dem Lösungsmittel besteht. In Phenol findet Riesenfeld[11]) eine gewisse Leitfähigkeit, obwohl das Molekulargewicht normal ist. In gewissen Lösungsmitteln, wie Ameisensäure, findet man durch die Gefrierpunktserniedrigung,

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **6**, 453 [1890].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **15**, 510 [1894].
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **14**, 272 [1894].
[4]) Gazz. chim. ital. **24**, II [1894].
[5]) Dissertation. Erlangen 1894.
[6]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 237 [1896].
[7]) Jahrb. der Elektrochem. **4**, 54 [1897].
[8]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **31**, 114 [1899].
[9]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **15**, 1 [1897].
[10]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 684 [1905].
[11]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **41**, 346 [1902].

daß die Dissoziation groß für die Salze und klein für die Säuren ist, was auch im Einklang mit der Leitfähigkeit sein würde [1]).

Dutoit und Friederich [2]) finden in Aceton für viele Salze normales Molekulargewicht, obwohl sie gut leiten. Kahlenberg und Lincoln finden dasselbe in Nitrobenzol für Eisenchlorid [3]). Bruni und Manuelli [4]) finden nach der Gefrierpunktsmethode in dem Dinitril der Bernsteinsäure sehr verschiedene Dissoziation für Salze wie KJ und $N(C_3H_5)_4J$, welche in Wasser etwa gleich dissoziiert sind. Nach osmotischen Methoden sind viele anorganische Substanzen als Lösungsmittel für Elektrolyte untersucht worden, z. B. $SbCl_3$ [5]), $AsCl_3$, $SnCl_4$ [6]), $BiCl_3$ [7]) u. s. w.

Die interessantesten Beobachtungen sind an den verflüssigten Gasen gemacht worden. Franklin und Kraus [8]) fanden in flüssigem NH_3 aus der Siedepunktserhöhung, daß wider Erwarten die Salze sehr wenig dissoziiert sind, trotz der hohen Leitfähigkeit ihrer Lösungen. In N_2O_4 geben nach Bruni und Berti [9]) und nach Frankland und Farmer [10]) die starken Säuren normales Molekulargewicht und leiten nicht. Das flüssige Schwefligsäureanhydrid gibt nach Walden und Centnerszwer [11]) aus der Siedepunktserhöhung Koeffizienten i, die bei den verschiedenen Salzen sehr verschieden sind: bei den einen nimmt der Koeffizient mit der Konzentration zu, bei den anderen nimmt er ab: die Werte des Koeffizienten i, die nach den beiden Methoden, der osmotischen und der elektrischen, erhalten werden, stimmen gar nicht miteinander überein. Jene, die durch die Leitfähigkeit erhalten wurden, sind größer als Eins, jene, die mit der osmotischen Methode ermittelt wurden, schwanken über und unter Eins.

Alle diese Tatsachen haben bei vielen das Vertrauen in die Anwendbarkeit der Dissoziationstheorie auf nicht wäßrige Lösungsmittel erschüttert und ihre Gegner hätten Grund, sie auch für die wäßrigen

---

[1]) Zanninovich, Gazz. chim. ital. **26**, I, 311 [1896].
[2]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321.
[3]) Journ. of Phys. Chem. **3**, 32.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 860 [1905].
[5]) Tolloczko, Zeitschr. f. physikal. Chem. **30**, 705 [1899].
[6]) Bassani und Garelli, Rend. Acc. Lincei **10** (1), 225 [1901].
[7]) Rügheimer, Jahrb. der Elektrochem. **10**, 163 [1903].
[8]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **29**, 354 [1899] (Referat).
[9]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 151 [1900].
[10]) Proc. Chem. Soc. **17**, 201 [1901].
[11]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **39**, 513 [1902] u. Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 1076.

Lösungen zu verwerfen. Bevor man jedoch ein Werkzeug aufgibt, das so wichtige Dienste geleistet hat, ziemt es sich zu prüfen, ob eine Erklärung aller Ausnahmen nicht im Rahmen der Theorie selber möglich wäre.

Wenn wir die oben entwickelte Hypothese über den Mechanismus der Ionisation annehmen, so müssen wir schließen, daß die Widersprüche zwischen den Dissoziationswerten, die nach der osmotischen und nach der elektrischen Methode gemessen wurden, nichts anderes als eine natürliche und notwendige Folge sind.

Und in der Tat, wenn in der Lösung gleichzeitig einfache oder komplexe Moleküle und einfache oder komplexe Ionen bestehen können, dann werden natürlich die osmotischen Erscheinungen durch die Gesamtzahl der in der Lösung bestehenden Teilchen bestimmt werden, seien es Ionen oder Molekeln, einfache oder zusammengesetzte; dagegen wird das elektrische Leitvermögen nur von der Zahl der Ionen abhängen. Es ergibt sich also, daß die assoziierende Wirkung des Lösungsmittels bei dem osmotischen Verfahren den Wirkungswert der Dissoziation vermindert, während beim elektrischen Messungsverfahren dieser Einfluß sich nicht bemerklich macht.

Wenn wir z. B. in der Lösung eines zwei-ionigen Elektrolyten 100 Moleküle gelöst hätten und von diesen 50 in einfache Ionen dissoziiert und 50 zu Doppelmolekülen assoziiert wären, so wird man nach der osmotischen Methode eine Dissoziation von 25 % und nach der elektrischen Methode eine Dissoziation von 50 % erhalten. Wenn alle Moleküle doppelt wären und sich in der Weise zum Teil ionisierten, daß sie ein komplexes und ein einfaches Ion gäben, so würde man als Resultat ein normales Molekulargewicht erhalten und die Dissoziation würde nach der Leitfähigkeitsmethode 50 % betragen.

Diese Deutung ist schon von Wildermann 1893 [1]) ausgesprochen und von Carrara 1894 [2]) nur durch eine neue Tatsache bekräftigt worden.

Was die Zunahme des Molekulargewichtes mit der Verdünnung und die Existenz gewisser Minima der Dissoziation anlangt, so ist es nötig, die Ausdehnung dieser Ausnahmen zu prüfen und zu sehen, ob nicht die Hypothese von Planck, daß die Dissoziation sich mit der Zeit ändern könne, anwendbar sei, oder ob nicht die Verbindungen mit dem Lösungsmittel derart sind, daß die Dissoziation zurückgehen

---

[1]) Berichte **26**, II, 1773; III, 2881.

[2]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 504 [1894] u. Rend. R. Acc. Lincei (5) **3**, 383.

kann, wie sie es in Lösungen von Elektrolyten tut, denen ein anderer mit gemeinsamem Ion zugefügt wird.

Es besteht also die Möglichkeit, die Dissoziationstheorie mit den neuen Tatsachen in Einklang zu bringen und nichts spricht dafür, sie zu verwerfen, bevor man sie eingehender studiert hat.

Potentialdifferenzen. — Die Ausdehnung der osmotischen Theorie der galvanischen Kette auf nicht wäßrige Lösungen ist bis jetzt noch auf wenige Fälle beschränkt und die erhaltenen Resultate werden von vielen abgelehnt, weil sie im Widerspruch mit einer der Forderungen der Theorie selber zu stehen scheinen. Die Erscheinungen der Polarisation, Zersetzungsspannung der Elektrolyte und Entladungspotentiale der Ionen sind sozusagen außerhalb der wäßrigen Lösungen unbekannt.

Wie bekannt, werden in dem grundlegenden Ausdruck für das ganze Gebiet der E.M.K. die einzelnen Potentialdifferenzen durch die Gleichungen

$$\pi = \frac{R.T}{\varepsilon} \ln \frac{P}{p} \qquad \text{und} \qquad \pi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{p}{p_1}$$

dargestellt, worin p und p_1 die osmotischen Drucke der Lösungen und P die Lösungstension des eingetauchten Metalles bedeutet. In diesem Ausdruck fehlt vollständig das Lösungsmittel und deshalb halten viele daran fest, daß das Lösungsmittel keinen Einfluß haben darf und daß deshalb, wenn wir solchen Einflüssen begegnen, sie alle nur unseren ungenügenden Kenntnissen über den wahren Wert des osmotischen Druckes zuzuschreiben sind. Daraus würde folgen, daß die Lösungstension des Metalles unabhängig vom Lösungsmittel ist: deshalb müßte die Reihenfolge der Lösungstensionen der Metalle unverändert bleiben, welches auch das Lösungsmittel sei, mit dem man arbeitet. Die ungenaue Kenntnis, die wir vom wahren osmotischen Drucke der nicht wäßrigen Lösungen haben, macht es schwer genug, das schwierige Problem sicher zu entscheiden.

Immerhin scheint mir die Existenz eines Einflusses des Lösungsmittels auf die Lösungstension nicht im Widerspruch mit der Theorie von Nernst zu stehen; ich habe schon anderswo diese Anschauungsweise vorgetragen [1]). Tatsächlich haben wir allen Grund mit Arrhenius [2]) anzunehmen, daß osmotischer Druck und Ionenkonzentration nicht immer proportional sind, wie es scheint. Arrhenius selber

[1]) Carrara und D'Agostini, Gazz. chim. ital. **35**, I, 132 (1905).
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **28**, 335 [1899]; **31**, 197 [1899].

hat gefunden, daß in wäßriger Lösung der aus dem Gefrierpunkt berechnete osmotische Druck ein wenig rascher als die entsprechende Konzentration wächst, wenn der Salzgehalt der Lösung zunimmt. Dieser Einfluß würde den elektrostatischen Ladungen der Ionen zuzuschreiben sein; er kann auch nicht ohne Einfluß auf die Lösungstension sein, der der osmotische Druck das Gleichgewicht zu halten strebt. Die Elektrostriktion des Lösungsmittels, welches die elektrische Doppelschicht trennt, in der sich die Potentialdifferenz ausbildet, wird sich gemäß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ändern, und es ist wahrscheinlich, daß dieses auf das Gleichgewicht Einfluß hat. Ferner sehen wir jetzt die Ionen nicht mehr als isoliert, sondern als mehr oder weniger mit dem Lösungsmittel assoziiert oder kombiniert an; dann ist es ganz natürlich, daß die Abspaltung der Ionen aus der Lösung oder ihre Bildung aus dem Lösungsmittel mehr oder weniger durch diese Hülle von Lösungsmittel oder durch diese Verbindung beeinflußt wird, welche sie mit ihm eingegangen sind oder eingehen sollen.

Dieselbe Auffassung von der Lösungstension ist, wie Brunner[1]) richtig sagt, von der gewöhnlichen Löslichkeit der Salze hergenommen, welche in der Tat nicht unabhängig vom Lösungsmittel ist; deshalb ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lösungstension tatsächlich nicht im Widerspruch mit der Theorie von Nernst [7]. Eine Ursache der Unsicherheit bei diesen Messungen einzelner Potentialdifferenzen liegt darin, daß man gegen Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln wäßrige Lösungen (Normalelektroden u. s. w.) schalten muß. In diesem Falle bleibt die Potentialdifferenz zwischen der wäßrigen Lösung und der Lösung im anderen Lösungsmittel unbekannt; weil sie ziemlich klein ist, so vernachlässigt man sie; aber hierin liegt der Grund für viele Zweifel in der schließlichen Deutung.

Man hat dieser Unannehmlichkeit durch den Gebrauch von Tropfelektroden[2]) zu begegnen gesucht, aber ohne großen Erfolg, weil diese Methode selbst in wäßrigen Lösungen nicht immer sichere und vergleichbare Resultate gibt.

Bei den ersten Untersuchungen von Jones[3]) über Ketten, die aus $Ag - AgNO_3$ in Wasser und $AgNO_3 - Ag$ in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Aethylalkohol und Aceton, zusammengesetzt waren, wurde gefunden, daß zwischen zwei gleich konzentrierten

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 415 (1905).
[2]) Campetti, Rend. Acc. Scienze di Torino, Oktober 1893.
[3]) Jahrb. der Elektrochem. 1, 38 [1894].

Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln beträchtliche Potentialdifferenzen bestehen, deren Sitz, wie im Wasser, an der Berührungsfläche zwischen Metall und Lösung ist.

Später hat Kahlenberg[1]) eine große Reihe von Potentialdifferenzen zwischen vielen Metallen und Lösungen ihrer Salze in einigen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Benzylalkohol, Glykol, Glyzerin, Pyridin, Anilin u. s. w. gemessen, indem er sie gegen die Normal- oder Dezinormalelektrode schaltete. Es scheint, daß die Potentialdifferenzen Metall — Lösung bei den in organischen Lösungsmitteln studierten Metallen geringere Unterschiede aufweisen als in Wasser. Wenn man dann die Lösungstension von Ag in $AgNO_3$ mit der von Dutoit und Friderich bestimmten Leitfähigkeit vergleicht, so ergibt sich, daß die Lösungstension in der Reihenfolge Wasser, Acetonitril, Pyridin wächst, während die Leitfähigkeit in der Reihenfolge Pyridin, Wasser, Acetonitril zunimmt.

Mit der Aenderung der Ionen ändert sich in zwei Lösungsmitteln auch das Verhältnis der bezüglichen Potentiale; der Autor findet z. B., daß zwischen $Zn - ZnCl_2$ in Wasser die Potentialdifferenz $+0{,}522$, dagegen in Chinolin $-0{,}066$ herrscht; zwischen $Ag - AgNO_3$ ergibt sich dagegen in Wasser $-1{,}018$ und in Chinolin $-0{,}617$; daraus schließt er, daß für Zink die Tension in Wasser höher als in Chinolin ist, während für Silber das Gegenteil gilt.

Indem Kahlenberg[2]) die Prüfung der Nernstschen Formel für $Ag - AgNO_3$ in Pyridin und Acetonitril bei verschiedenen Konzentrationen fortsetzt und in die Rechnung die Ionenkonzentration einführt, findet er, daß die Nernstsche Formel nicht anwendbar ist, weil die berechneten Werte sehr verschieden von den gefundenen sind. In einer späteren Arbeit[3]) prüft er eine Kette, die aus $Ag - AgNO_3$ $^1/_{10}$ normal in Wasser und $Ag - AgNO_3$ $^1/_{10}$ normal in einem veränderlichen Gemische von Wasser und Pyridin zusammengesetzt ist; weil mit dem Wachsen des Verhältnisses Wasser: Pyridin die Potentialdifferenz abnimmt, schließt er, daß die Potentialdifferenz $Ag - AgNO_3$ von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängt.

Mit Hilfe eines analogen Kunstgriffes mißt er folgendermaßen zusammengesetzte Ketten: Metall | LiCl $^1/_{10}$ normal in Wasser + Pyridin in verschiedenen Verhältnissen | $AgNO_3$ $^1/_{10}$ normal | Ag. Die Beobachtungen beweisen nach dem Autor, daß sowohl die absoluten

[1]) Journ. of the physical. Chem. **3**, 389.

[2]) Journ. of the physical. Chem. **4**, 709 [1900].

[3]) Jahrb. der Elektrochem. **11**, 354 u. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 385 [1905].

wie die relativen Potentialwerte vom Lösungsmittel abhängen. Sicherlich fehlt für diesen Schluß die Kenntnis des osmotischen Druckes oder der entsprechenden Ionenkonzentration; es läßt auch die Gleichartigkeit der zusammen gemessenen Lösungsmittel der Kette uns im Zweifel, ob gegenüber den berechneten Werten die anderen Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln vollständig vernachlässigt werden dürfen.

Carrara und D'Agostino[1]) machten, wie schon gesagt, einige Bestimmungen an Konzentrationsketten in Methylalkohol, indem sie diesem Lösungsmittel die Methode anpaßten, nach der Ostwald die Konzentration der Ionen des Wassers gemessen hatte. Die Ergebnisse, welche zu Werten geführt haben, die den für Wasser gefundenen in der Größenordnung benachbart sind, lassen annehmen, daß die Formeln von Nernst in diesem Falle anwendbar seien.

In einer späteren Arbeit[2]) haben dieselben Forscher das gleiche Problem wie Kahlenberg in Angriff genommen, ob das Lösungsmittel den Lösungsdruck beeinflußt und ob infolgedessen die Reihenfolge der Tensionen der Metalle für alle Lösungsmittel gleich ist. Sie verglichen die Potentiale verschiedener Salzlösungen gegen die entsprechenden Metalle Zn, Cd, Cu, Ag in Wasser und in Methylalkohol und fanden, daß diese Metalle in der Reihe der Tensionen denselben Platz in beiden Lösungsmitteln behalten; aber ihre absoluten Potentialwerte sind verschieden in dem Sinne, daß sie in Wasser höher sind als in Methylalkohol, wenn die Metalle Ionen an die Lösung abgeben, niedriger, wenn sie aus ihr Ionen empfangen. Bemerkenswert ist der Fall von $Cd(NO_3)_2$, das in beiden Lösungen denselben Dissoziationsgrad und doch sehr verschiedene Potentialwerte hat. Natürlich würde es deshalb den Anschein haben, daß das Lösungsmittel in Wirklichkeit einen Einfluß auf den Wert der elektrolytischen Tension des Lösungsmittels ausübte.

Sowie dann die Unterschiede zwischen diesen Werten für die Metalle Zn, Cd, Cu in den beiden Lösungsmitteln, für die sie in der Reihe der Tensionen ihren Platz behalten, etwa gleich sind, müßte man schließen, daß dieser Einfluß auf die Tension sich gleichmäßig geltend macht, wie die Natur des Lösungsmittels es fordert; mit anderen Worten: die Lösungstension der Metalle würde in Wasser größer als in Methylalkohol sein.

---

[1]) Atti R. Ist. Veneto **62**, 793 [1902].

[2]) Gazz. chim. ital. **35**, I, 132 [1905].

Kürzlich hat Hamilton Perkins Cady[1]) Potentialdifferenzen von Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak gemessen. Indem er die Formel von Nernst anwendet und für die osmotischen Drucke die entsprechenden Salzkonzentrationen einsetzt, findet er Differenzen von wenigstens 10 bis 20 % zwischen den gefundenen und den berechneten Werten, ein Anzeichen dafür, daß die Dissoziation unvollständig war. Wenn er an Stelle der Konzentrationen die reziproken Werte der Leitfähigkeiten (die Widerstände) einsetzt, so sind die Resultate zufriedenstellender. Aus der Gesamtheit dieser und anderer Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß die osmotische Theorie der Ketten auch auf dieses Lösungsmittel anwendbar ist.

Was die Polarisationserscheinungen anlangt, so sind die Untersuchungen von Patten und Mott[2]) über die Zersetzungsspannung von LiCl in Wasser, und in verschiedenen Alkoholen, wie Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Allylalkohol, Glyzerin und Phenol, zur Zeit das Vollständigste, was auf dem Gebiete getan ist. Die Kurven der Zersetzungsspannungen und die Entladungspotentiale der Ionen zeigen, daß auch auf diese Fälle die Gesetze von Le Blanc anwendbar sind.

Großer Einfluß wird auf die Polarisation von der Stromdichte ausgeübt; so sind z. B. die Bedingungen für die Abscheidung des Alkalimetalls in organischen Lösungsmitteln folgende: Die Spannung muß so hoch und die Stromdichte so groß sein, daß die Abscheidung schneller als die Lösung vor sich geht; deshalb wird das Lösungsmittel geeigneter sein, in dem das Metall die höhere Lösungstension und die kleinere Reaktionsfähigkeit hat. Die Konzentration der Lösung muß möglichst groß sein.

Patten[3]) hat auch eine analoge Untersuchung über die Abscheidung von Zn aus $ZnCl_2$ in Aceton und über die zugehörige Lösungstension angestellt; er bestimmte auch die Zersetzungsspannung von $AlBr_3$ in Aethylbromid, aus welcher Lösung früher Plotnikow[4]) das Aluminium abgeschieden hatte. Uebrigens haben wir von diesen Abscheidungen von Metallen aus ihren Salzen in organischen Lösungsmitteln verschiedene andere Beispiele, wie Baryum aus Ammoniak, Lithium aus Pyridin und aus Aceton u. s. w.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 225 [1906], Ref. aus Journ. of physic. Chem. **9**, 477 [1906].

[2]) Journ. of the physical. Chem. **8**, 153; Jahrb. der Elektrochem. **11**, 484 [1905].

[3]) Journ. physic. Chem. **8**, 483.

[4]) Journ. physic. Chem. **8**, 548; Jahrb. der Elektrochem. **11**, 489.

Chemische Reaktionen. — Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist durch das Studium der wäßrigen Lösungen dazu geführt worden, einen genauen Parallelismus zwischen dem Dissoziationszustand einer Substanz und ihrer Reaktionsfähigkeit zu sehen und zu schließen, daß alle schnellen Reaktionen durch die Ionen vollführt werden. Arrhenius[1]) gelangt sogar zu der Behauptung, daß nur die Ionen chemisch reagieren können [8].

In nicht wäßrigen Lösungsmitteln besteht zweifellos eine Beziehung zwischen der dissoziierenden Eigenschaft des Lösungsmittels und seiner Fähigkeit, die Reaktionen zu begünstigen.

Und in der Tat haben die Untersuchungen von Menschutkin[2]) bezw. Carrara[3]) über die Bildungsgeschwindigkeit von Tetraäthylammoniumjodid und von Triäthylsulfinjodid in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt, daß ein Parallelismus besteht zwischen der Reaktionsbeschleunigung und der elektrischen Leitfähigkeit der reagierenden Elektrolyte. Es bestehen freilich hie und da Ausnahmen, insofern, als die Ordnung der Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Reaktionen nicht dieselbe bleibt.

Die chemische Energie der Säuren und der Basen, die in wäßriger Lösung der Dissoziation proportional ist, zeigt in den organischen Lösungsmitteln im Gegenteil unerklärte Ausnahmen, die dem Satze widersprechen, daß nur die Ionen reagieren.

Schon Ende 1897 zeigte Zecchini[4]) durch eine Untersuchung über die Geschwindigkeit, mit der Zink von Chlorwasserstoffsäure, die in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst ist, angegriffen wird, daß dieser Angriff nicht im Verhältnis zur Dissoziation steht, und bemerkte unter anderem, daß der Angriff in wasserfreiem Aether heftiger erfolgt als in den entsprechenden wäßrigen Lösungen, obwohl das $ZnCl_2$ sich unlöslich abscheidet und die Lösung von HCl in Aether nicht leitet. Außerdem bemerkte er, daß der Zusatz der ersten kleinen Wassermengen die Eigenschaft hatte, die Schnelligkeit des Angriffs zu vermindern. Dieselbe Tatsache ist dann von Kahlenberg an Benzol bestätigt worden[5]).

Patten dehnte diese Untersuchungen[6]) über den Angriff durch Chlorwasserstoffsäure auf verschiedene Lösungsmittel und auf viele

[1]) Lehrb. der Elektrochem. 171—199.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **6**, 41 [1890].
[3]) Rend. Acc. Lincei **2**, 407 [1893]; **3**, 115 [1894].
[4]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 466 [1897].
[5]) Jahrb. der Elektrochem. **9**, 47 [1902].
[6]) Journ. physic. Chem. **7**, 152 [1903].

Metalle aus; gar kein allgemeines Gesetz scheint möglich, so verschieden sind die Arten und die Geschwindigkeiten des Angriffs. Das Verhalten ist so widerspruchsvoll, daß z. B., während HCl in Benzol Zink angreift, es hingegen Magnesium nicht angreift. Die Gegenwart von Feuchtigkeit hat manchmal Einfluß, aber scheint nicht immer notwendig, wie einige glauben.

Man hat die Angriffsgeschwindigkeit von HCl auf Marmor und auf Malachit untersucht und z. B. gefunden, daß Marmor in Methylalkohol 40mal langsamer als in Wasser bei gleicher Konzentration angegriffen wird [1]).

Sowohl bei der Messung der Neutralisationswärme der Säuren in äthylalkoholischer Lösung [2]), als auch bei der Bestimmung der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren in Methylalkohol, die nach der volumchemischen Methode [3]) gemessen wurde, zeigen sich bemerkenswerte Unterschiede zwischen der entsprechenden in wäßriger Lösung gemessenen Stärke [8] der Säuren.

Auch auf die Stärke der Basen hat die Natur des Lösungsmittels einen unvorhergesehenen Einfluß; so maß z. B. Gennari [4]) in Aethyl- und Methylalkohol die Verseifungsgeschwindigkeit von Aethyl- und Methylacetat durch Soda und fand entgegen jeder Voraussicht, daß in Methylalkohol die Reaktion kaum begonnen stehen bleibt, während in Aethylalkohol die Reaktion regelmäßig und ihre Geschwindigkeit vollkommen meßbar ist. Andere Untersuchungen von Caiola und Capellini [5]) über den verseifenden Einfluß einiger Alkalien und alkalischen Erden in den Alkoholen führen zum Ergebnis, daß die verseifende Wirkung am stärksten in Amylalkohol ist, der doch einer der wenigst dissoziierenden wäre.

Andere Reaktionen mit Natriumalkoholaten, die von Lobry de Bruyn und seinen Schülern in methyl- und äthylalkoholischer Lösung in Gegenwart verschiedener Mengen von Wasser untersucht wurden, zeigen Unregelmäßigkeiten des Verhaltens, welche nach Tijmstra [6]) sich mit der Leitfähigkeit erklären lassen, wenn man auch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen berücksichtigt.

---

[1]) Geiger, Gazz. chim. ital. **30**, I, 225 [1900].

[2]) Deventer und Reicher, Zeitschr. f. physikal. Chem. **5**, 177 [1890]; **8**, 536 [1891].

[3]) Minozzi, Gazz. chim. ital. **29**, I, 421 [1899].

[4]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 231 [1896].

[5]) Gazz. chim. ital. **30**, I, 233 [1900].

[6]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **49**, 345 [1904].

Sicherlich ist das Problem ziemlich verwickelt wegen aller dieser Einflüsse, denen man Rechnung tragen muß. Auf die Frage, ob die Ionen allein reagieren, scheint eine Antwort nicht möglich zu sein, in Ansehung, daß es nach Ostwald keine Substanz gibt, die kein Elektrolyt ist und nicht wenigstens einige Ionen gibt. In jedem Falle könnte man also die Existenz von Ionen zu Hilfe nehmen. Dieselben zuerst erwähnten Reaktionen treten zwischen Substanzen ein, die nicht Elektrolyte sind; doch ist in gewissen Lösungsmitteln ihre Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß, während das Gemisch ohne dissoziierendes Lösungsmittel eine viel kleinere Reaktionsgeschwindigkeit hat. Es scheint also, daß hier eine der Reaktion vorhergehende Dissoziation ausgeschlossen oder wenigstens viel kleiner ist. Auch Walker[1]) ist der Meinung, daß es nicht notwendig sei, daß die Lösung ionisiert ist, weil eine Reaktion eintritt; im allgemeinen begleitet die Ionisation die Vereinigung. Kahlenberg hat einige sehr schnelle Reaktionen beschrieben, bei denen man anscheinend nicht die Dissoziation als Vermittler anrufen kann[2]). Zum Beispiel sind die ölsauren Salze des Kupfers, des Nickels und des Kobalts in Benzol so schlechte Leiter wie die Luft, und doch erhält man, wenn man HCl in benzolischer Lösung zusetzt, die Fällungen der entsprechenden Chloride. In derselben Weise wie Chlorwasserstoffsäure wirken auch die Chloride von Sn, Pb, As und Si und H_2S auf die Lösungen dieser Metalloleate in Benzol. Auch wenn man Ammoniak oder Pyridin in Benzol zur Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol zufügt, fällt Ammoniumchlorid aus.

Die Erscheinungen der doppelten Umsetzung oder der Substitution eines Metalles durch ein anderes in einer salzartigen Verbindung zeigen sich in nicht wäßrigen Lösungsmitteln in analoger Weise wie in den wäßrigen Lösungen. So wird nach Kahlenberg[3]) in Pyridin Ag aus den Lösungen seines Nitrates durch Mg, Zn, Cd, Tl, Pb, Cu ausgefällt. Hg fällt es nur zum Teil, während Fe, Ni, Co, Al, Au, Pt es nicht fällen. In Anilin wird Ag nicht durch Sn, Sb, Bi u. s. w. gefällt.

Die Umsetzung zwischen den Salzen $Cd(NO_3)_2$ und $Ca(CNS)_2$, die in Wasser zu einem Gleichgewicht zwischen den vier Salzen führt, verläuft in Aceton quantitativ. In den Lösungen herrscht hier Neigung zur Bildung von Doppelsalzen: so fällt $HgCl_2$ nach Naumann mit H_2S als ein Salz $2\,HgS\,.\,HgCl_2$, wenn das $HgCl_2$ in Aceton, Benzonitril u. s. w. gelöst ist. Interessant sind auch die Umsetzungen in

[1]) Chem. News **89**, 294 [1905].
[2]) Journ. physic. Chem. **6**, I [1902].
[3]) Jahrb. der Elektrochem. **6**, 156 [1899].

flüssigem Ammoniak, die von Franklin und Kraus[1]) untersucht sind; sie gehen in analoger Weise wie in wäßrigen Lösungen vor sich, indem sich Verbindungen bilden, die auch Kristallammoniak enthalten.

In nicht wäßrigen Lösungsmitteln treten auch Zersetzungen ein, die der Hydrolyse in Wasser entsprechen; das war ja vorauszusehen, da die Autoionisation des Lösungsmittels vorhanden ist. So ist jene Erscheinung von Franklin und Kraus[2]) in Ammoniak festgestellt worden, in den Alkoholen von Ley[3]) und Wislicenus[4]), in Formamid von Bruni und Manuelli[5]) u. s. w.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Lösungen wie Farbe, Brechungsvermögen, Drehungsvermögen u. s. w. können ebenso in den nicht wäßrigen Lösungen, wie in Wasser als additive Eigenschaften der Ionen angesehen werden. Es handelt sich nicht um quantitative Beziehung, sondern auch bei diesen Eigenschaften um einen allgemeinen Parallelismus.

Aus diesen Darlegungen können wir trotz aller Unsicherheiten schließen, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen den wäßrigen Lösungen und denen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln besteht. Die modern aufgefaßte Theorie der elektrolytischen Dissoziation läßt sich hier anwenden, vorausgesetzt, daß man Nebenerscheinungen Rechnung trägt, die in diesen Lösungen viel verwickelter sind als in den wäßrigen Lösungen [10].

Anmerkungen des Uebersetzers.

[1] Die Abhandlung von G. Carrara, „Elettrochimica delle soluzioni non aquose" ist im Sitzungsbericht der Accademia dei Lincei vom 2. Juni 1906 veröffentlicht und zwar im 303. Jahrgang der Berichte dieser ehrwürdigen Akademie der Wissenschaften zu Rom. Sie wird an dieser Stelle mit folgenden Worten eingeleitet:

„Bericht, vorgelesen vom Mitgliede Ciamician, Berichterstatter, auch im Namen des korrespondierenden Mitgliedes Nasini, in der Sitzung vom 2. Juni 1906, über die Denkschrift des Prof. Giacomo Carrara, betitelt: Elektrochemie der nicht wäßrigen Lösungen.

Prof. Carrara, welcher sich als einer der ersten mit dem Verhalten der Elektrolyte in anderen Lösungsmitteln als Wasser beschäftigt hat, faßt in der vorliegenden Denkschrift die Untersuchungen zusammen, die er selbst und andere Forscher auf diesem Gebiete in den letzten 14 Jahren ausgeführt haben.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **21**, 1 [1899].
[2]) A. a. O.
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **30**, 202 [1899].
[4]) Berichte **35**, 539 [1902].
[5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 554 [1905].

Er erörtert vor allem die wichtigen Fragen nach den Ursachen, welche die elektrolytische Dissoziation bestimmen, und schließt recht glücklich, indem er zeigt, wie die verschiedenen Meinungen und Hypothesen, die man über diesen Gegenstand vorgetragen hat, miteinander in Einklang gebracht werden können. Die Erscheinung der elektrolytischen Dissoziation wird durch die chemische Wirkung bestimmt, welche zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz eintritt, indem das erstere sich mit den Teilen der Molekel, welche Ionen werden, vereinigt und dadurch ihre (der Ionen) Bildung vorbereitet und die zur Dissoziation nötige Energie liefert: die Dielektrizitätskonstante erlaubt dann den einmal gebildeten Ionen, innerhalb der Lösung nebeneinander zu bestehen, ohne sich wieder zu vereinigen.

Er prüft dann die elektrochemischen Gesetze in den nicht wäßrigen Lösungen und das chemische Verhalten der gelösten Substanzen beim Wechsel des Lösungsmittels. In diesem Teil der Arbeit zeigt er an der Hand seiner eigenen und fremder Erfahrungen, wie keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Lösungen in Wasser und in anderen Lösungsmitteln bestehen, und wie, wenn man alle die Umstände berücksichtigt, welche auf die Erscheinung Einfluß haben, mit der Dissoziationstheorie alle Ausnahmen erklärt werden können, welche anscheinend mit ihr im Widerspruch standen.

Die Denkschrift des Prof. Carrara behandelt Schlußfolgerungen, die das größte Interesse besitzen für einen recht wichtigen Teil der allgemeinen Chemie; und da sie wirklich bemerkenswerte Ergebnisse enthält, schlagen wir vor, daß sie in die Verhandlungen der Akademie aufgenommen und ungekürzt veröffentlicht wird."

Die Abhandlung von Carrara ist ferner in der Gazzetta Chimica Italiana, und zwar im 37. Jahrgang, Teil I, abgedruckt worden.

[2] S. 412. Im Original steht der Druckfehler „diminuzione" statt „aumento".

[3] S. 420. Hier sind wohl eher Additionsprodukte von Brom und von Jod mit dem Lösungsmittel als Ionen anzunehmen.

[4] S. 426. Im Original steht versehentlich alcool „metilico" statt „etilico".

[5] S. 427. Wir pflegen statt von „zweiionigen" und „dreiionigen" gewöhnlich von „binären" und „ternären" Elektrolyten zu reden.

[6] S. 427. Ueber die angedeutete Methode, die Wanderungsgeschwindigkeit aus der Verschiebung von Grenzflächen zu bestimmen, kann man sich in der Arbeit von Abegg und Steele, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 618 u. 1011 [1901] näher unterrichten.

[7] S. 433. Die Ausführungen von Carrara könnten den Anschein erwecken, als wenn Nernst eine andere Ansicht hätte; indessen nimmt auch Nernst an, daß die Lösungstension vom Lösungsmittel abhängt.

[8] S. 437. So schroff drückt dies Arrhenius nicht aus. Er sagt auf S. 171 seines Lehrbuches der Elektrochemie: „Im allgemeinen besitzen die Ionen eine bedeutend größere Reaktionsfähigkeit als andere chemische Körper. Der Austausch von Ionen bei Fällungen und ähnliche Reaktionen gehen, soweit man sehen kann, augenblicklich vor sich, während andere Reaktionen oft äußerst langsam und erst bei höherer Temperatur mit überhaupt meßbarer Geschwindigkeit erfolgen. Man kann sogar so weit gehen, zu behaupten, daß nur Ionen chemisch reagieren können."

[9] S. 438. Im Original steht „energia"; ich wählte den bei uns üblichen Ausdruck „Stärke".

[10] S. 440. Carrara hat die Literatur bis zum 55. Bande der Zeitschrift für physikalische Chemie benutzt. Die seitdem erschienenen 5 Bände dieser Zeitschrift bringen eine Anzahl weiterer Arbeiten von Jones, Walden u. a., welche mit den Darlegungen von Carrara in gutem Einklang sind.

Diese neuen Arbeiten enthalten so manche interessante Ergebnisse, über die ich im folgenden eine kurze Uebersicht geben will.

Harry C. Jones, Charles F. Lindsay und Charles G. Carroll[1]) haben Gemische von Wasser mit Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol und von Methylalkohol mit Aethylalkohol untersucht. Sie fanden, daß KJ, NaJ und HCl in Gemischen von Methylalkohol mit Wasser ein Leitfähigkeitsminimum besitzen. Die Dissoziation von KJ, NaJ und KBr wurde in 50%igem Methylalkohol gemessen und größer als bei gleicher Salzkonzentration in Wasser gefunden. Dieses Gemisch gleicher Teile von Methylalkohol und Wasser hat eine Zusammensetzung, die annähernd dem Hydrat $CH_3OH \cdot 3H_2O$ entspricht; die Verfasser halten es für möglich, daß ein solches Hydrat tatsächlich besteht und wegen seiner Komplexität ein hohes Dissoziationsvermögen zeigt.

Als Ursache des Leitfähigkeitsminimums in Flüssigkeitsgemischen erörtern die Verfasser die Annahme, daß der Zusatz eines assoziierten Lösungsmittels die Assoziation des anderen Lösungsmittels und damit die dissoziierende Kraft nach der Hypothese von Dutoit und Aston (vergl. die Darlegungen von Carrara auf S. 409) vermindert.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Gemischen das Maximum der Viskosität ungefähr dem Leitfähigkeitsminimum entspricht und daß die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität (des reziproken Wertes der Viskosität) fast gleich sind.

Die Leitfähigkeiten von vergleichbaren äquivalenten Lösungen (welche die gleiche Anzahl Mole des Elektrolyten in der gleichen Anzahl Mole der verschiedenen Lösungsmittel enthalten) binärer Elektrolyte in gewissen Lösungsmitteln (Methyl- und Aethylalkohol, anderen Alkoholen dieser Reihe, Aceton u. s. w.) sind dem Viskositätskoeffizienten des Lösungsmittels umgekehrt und dem Assoziationsfaktor des Lösungsmittels direkt proportional. Im Falle, daß die Hypothese von Dutoit und Aston für das in Frage kommende Lösungsmittel nicht gilt, müssen für „Assoziationsfaktor des Lösungsmittels" die Worte „Betrag der Dissoziation des gelösten Stoffes" eingesetzt werden.

Die Hypothese läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$\frac{\mu \cdot \eta}{x} = \text{konst.} \qquad \text{bezw.} \qquad \frac{\mu \cdot \eta}{\alpha} = \text{konst.}$$

Wenn $\mu = \mu_\infty$ wird, so verwandelt sich die zweite Gleichung (da $\alpha = 1$ wird) in

$$\mu \cdot \eta = \text{konst.}$$

In einer weiteren Arbeit[2]) hat Harry C. Jones in Gemeinschaft mit Eugene C. Bingham und Leroi Mc. Master die Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in Gemischen von Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Aceton untersucht. Sie fanden für $LiNO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ ein stark ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit in Gemischen von Aceton und

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 129 [1906].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **57**, 193 [1907].

Alkohol, während die Fluiditätskurve eine gerade Linie ist. Da sich also das Leitfähigkeitsmaximum nicht wie im vorigen Falle durch eine größte Dünnflüssigkeit der Lösung erklären läßt, so vermuten die Verfasser, daß sich die Dimensionen der „Ionenhülle" geändert haben.

Gilbert Newton Lewis und Plumer Wheeler[1]) haben Jodkalium in flüssigem Jod gelöst und die Leitfähigkeit zwischen 120 und 160° C. gemessen. Die konzentrierte Lösung leitete den Strom ebenso gut wie die besten wäßrigen Lösungen. Die Leitfähigkeit zeigt ein Maximum; ihr Temperaturkoeffizient ist negativ für verdünnte Lösungen, geht aber mit wachsender Konzentration durch Null und wird positiv. Die Verfasser erklären das Leitfähigkeitsmaximum dadurch, daß die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz geändert wird.

Für reinstes Jod fanden sie eine eigene Leitfähigkeit von etwa $k = 3 . 10^{-5}$; sie halten es für höchst wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit nicht durch Verunreinigungen bedingt ist, sondern daß das Jod selber leitet.

W. Plotnikow[2]) hat die Leitfähigkeit der Gemische von Brom und Aether gemessen. Er findet, daß Aether in Brom als Lösungsmittel recht erheblich leitet, nur wenig schlechter als konzentrierte wäßrige Salzlösungen. Das Maximum der Leitfähigkeit, $\varkappa = 50 . 10^{-3}$, liegt bei 11½% Brom. Dagegen leitet Brom in Aether schlecht; bei 97,7% Aether ist $\varkappa = 13 . 10^{-8}$. Zwischen diesen beiden Konzentrationen liegt das Gebiet, in dem sich zwei Schichten bilden.

Der Verfasser nimmt an, daß die gute Leitfähigkeit einer chemischen Verbindung zwischen Aether und Brom zukommt.

Der jüngst verstorbene Hans Jahn[3]), der sich insbesondere um die Untersuchung sehr verdünnter wäßriger Lösungen große Verdienste erwarb, hat in wäßrigem Alkohol die Wanderungsgeschwindigkeit von HCl, NaCl, KCl, $BaCl_2$ messen lassen.

Der unermüdliche P. Walden schließlich hat auch in jüngster Zeit mehrere Untersuchungen über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel veröffentlicht. In dem VI. Teil[4]) der ganzen Abhandlungsreihe, der über Lösungswärmen handelt, kommt er auch auf die wichtige Frage zu sprechen, welches Maß der Konzentration gewählt werden muß. Während es in verdünnten wäßrigen Lösungen wenig ausmacht, ob wir die Konzentration C auf die Gewichts- oder Volumeneinheit des Lösungsmittels oder der Lösung beziehen, erhält man bei organischen Lösungsmitteln, deren spezifisches Gewicht meist erheblich von der Einheit abweicht, je nach der gewählten Grundlage stark verschiedene Werte für C. Der Verfasser wandte sich deshalb an van't Hoff mit der Anfrage, welche Bezugseinheit am zutreffendsten wäre und erhielt folgenden Bescheid: „Seit der Arbeit von Morse und Frazer[5]), die nachwiesen, daß der osmotische Druck für Zucker vollständig dem theoretischen Wert entspricht, falls für das Volumen das des Lösungsmittels genommen wird, würde ich auch die C-Werte der Isochore auf 1000 ccm Lösungsmittel beziehen."

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 179 [1906].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **57**, 502 [1907].
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **58**, 641 [1907].
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **58**, 479 [1907].
[5]) Amer. Chem. Journ. **36**, 1 [1905].

Auf dieser Grundlage findet Walden, daß die Gleichung

$$\frac{q}{R \cdot iT^2} = \frac{d \log nat\, iC}{dT},$$

welche die Aenderung der Löslichkeit mit der Lösungswärme verknüpft, auch für nicht wäßrige Lösungen von starken Elektrolyten gilt. Seine Messungen sind bei 0° und bei 25° angestellt. Als gelöste Salze benutzt er $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_3H_7)_4J$ und KJ; als Lösungsmittel nimmt er Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Salizylaldehyd, Acetonitril, Propionitril, Nitromethan und Wasser.

Er folgert: Die osmotische und elektrolytische Lösungstheorie gilt auch für nicht wäßrige Lösungen von Elektrolyten.

In dem VII. Teil[1]) behandelt er Lösungs- und Dissoziationswärme. Er berechnet die Lösungswärme einerseits aus der Löslichkeit und der Leitfähigkeit und bestimmt sie anderseits mit dem Kalorimeter; er findet innerhalb der Messungsfehler genügende Uebereinstimmung. Für KJ und $N(C_2H_5)_4J$ berechnet er nach der Arrheniusschen Gleichung die Dissoziationswärme in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln (Methylalkohol, Acetonitril, Propionitril, Methylrhodanid, Furfurol) und findet für jedes von beiden Salzen in den verschiedenen Lösungsmitteln praktisch identische Werte. Er schließt daraus, daß die Dissoziationswärme eines gegebenen binären Elektrolyten von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist, falls dieser Elektrolyt in den verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe Molekulargröße besitzt und sich in die gleichen Ionen spaltet. Er findet für KJ als Mittelwert der Dissoziationswärme — 1000 Kalorien und für $N(C_2H_5)_4J$ + 60 Kalorien.

Schon früher hatte Walden gefunden, daß gesättigte Lösungen von $N(C_2H_5)J$ in einer Menge von Lösungsmitteln annähernd den gleichen Dissoziationsgrad α (= 0,48 bei 25°) besitzen, obwohl die Löslichkeit sehr verschieden ist. J. J. van Laar[2]) zeigt, daß dies eine notwendige Folge des Massenwirkungsgesetzes ist und daß diese Gleichheit von α nicht nur bei gesättigten Lösungen vorhanden ist, sondern bei allen Lösungen eines Elektrolyten, die im Teilungsgleichgewicht stehen.

Im VIII. Teile[3]) vergleicht Walden das Lichtbrechungsvermögen von Lösungen mit ihrer elektrolytischen Dissoziation. Er findet keinen sichtbaren Zusammenhang zwischen dem spektrochemischen Einfluß (auf das Brechungsvermögen) der Lösungsmittel und ihrer dissoziierenden Kraft. Lösungen mit dem gleichen Dissoziationsgrad haben ganz verschiedene Molekularrefraktion und umgekehrt.

Dagegen scheint ein Zusammenhang zwischen der Molekularrefraktion und dem Molekularvolumen des gelösten Salzes zu bestehen, in dem Sinne, daß je kleiner dies Volumen, umso größer die M.R. ist und umgekehrt.

Das Molekularvolumen eines gelösten Körpers schwankt je nach der Natur des Lösungsmittels in weiten Grenzen.

In dem jüngst erschienenen IX. Teile[4]) beschäftigt sich Walden besonders

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **59**, 192 [1901].
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **58**, 567 [1907].
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **59**, 385 [1907].
[4]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **60**, 87 [1907].

mit der Elektrostriktion, nämlich mit der Verringerung des Molekularvolumens, welche der gelöste Körper durch seine Aufspaltung in Ionen erlitten hat.

Drude und Nernst haben folgende theoretische Erklärung dieser Volumenverminderung gegeben: Da jede elektrische Flüssigkeit ihr Volumen verringert, wenn (wie es tatsächlich der Fall ist) ihre Dielektrizitätskonstante durch Druck zunimmt, so wird die infolge der Anwesenheit der Ionen stattfindende Volumenverminderung bezw. Kontraktion des Wassers durch das elektrostatische Feld der Ionen hervorgerufen. Diese „Elektrostriktion" des Wassers berechnen beide Forscher für eine Anzahl binärer Elektrolyte in Wasser bei vollständiger Dissoziation zu 8—11 ccm. J. Traube, der zuerst auf diesen Zusammenhang zwischen dem Molekularvolumen und der elektrolytischen Dissoziation hingewiesen hat, berechnet eine mittlere Kontraktion von 12,5—13,5 ccm; er betrachtet die elektrische Ladung nicht als Ursache, sondern als Folge der Volumenkontraktion.

Den ersten Vorstoß in das Gebiet der nicht wäßrigen Lösungen unternahmen Carrara und Levi[1]) mit ihrer Untersuchung „Ueber die Elektrostriktion der Ionen in organischen Lösungsmitteln". In Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Wasser wurden eine größere Zahl von Elektrolyten auf ihr Molekularvolumen φ untersucht und als allgemeines qualitatives Ergebnis gefunden, daß auch in diesen Lösungsmitteln die Abnahme des Molekularvolumens mit zunehmender Verdünnung parallel geht einer Zunahme des Dissoziationsgrades bezw. der elektrischen Leitfähigkeit.

Walden hat nun das Verhalten seines „Normalelektrolyten" Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ in Methylalkohol, Nitromethan, Acetonitril, Propionitril, Methylrhodanid, Glykol, Salizylaldehyd und Furfurol untersucht.

Während das Molekularvolumen des festen $N(C_2H_5)_4J$ (spez. Gew. 1,566) $\varphi = 164{,}2$ beträgt, schwankt es in Lösung zwischen den Grenzen 180,7 (in Glykol) und 155,7 (in Propionitril). Das Molekularvolumen wird also durch die Natur des Lösungsmittels deutlich beeinflußt. Vergleichen wir solche Lösungen, die den gleichen Dissoziationsgrad aufweisen, so erhalten wir für jedes Lösungsmittel ein charakteristisches Molekularvolumen des Salzes. In allen Lösungsmitteln geht mit der Abnahme des Molekularvolumens eine Zunahme des Dissoziationsgrades α parallel.

Aus der Gleichung

$$\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\alpha_2 - \alpha_1} = x,$$

worin φ_1 und φ_2 das Molekularvolumen des gelösten Salzes bei verschiedenen Kontraktionen, α_1 und α_2 die zugehörigen Dissoziationsgrade bedeuten, berechnet Walden die Zahl x, die Elektrostriktion für vollständige Dissoziation, und findet in allen Lösungsmitteln eine Elektrostriktion von 13 ccm im Mittel. Aehnliche Werte findet er auch bei einigen Messungen mit $N(C_3H_7)_4J$ und KJ. Die Elektrostriktion eines binären Salzes scheint also unabhängig von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels zu sein.

Der Vergleich zwischen den Molekularvolumen des Tetraäthyl- und des Tetrapropylammoniumjodids ergibt gleiche Differenz der Molekularvolumen beider Jodide in verschiedenen Lösungsmitteln; die gleiche zahlenmäßige Differenz (etwa 71) gilt auch für den festen und den flüssigen Zustand beider Jodide.

[1]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 197 [1900].

Während J. Traube an wäßrigen Lösungen anorganischer Salze nachwies, daß das Molekularvolumen in Lösung eine additive Eigenschaft ist, und daß der Unterschied der molekularen Lösungsvolumina — beim Vergleich zweier Stoffe mit demselben Kation bezw. Anion — angenähert gleich ist dem Unterschied der Molekularvolumina dieser Salze im festen Zustande, zeigt die obige Untersuchung von Walden, daß genau dieselben Beziehungen auch für nicht wäßrige Lösungen von alkylierten Ammoniumjodiden zutreffen.

Die nicht wäßrigen Lösungen von binären Elektrolyten reihen sich daher den wäßrigen Lösungen von anorganischen Salzen vollkommen an. Hier wie dort finden wir dasselbe qualitative Verhalten. In quantitativer Beziehung besteht ebenfalls kein Unterschied zwischen den wäßrigen und nicht wäßrigen Lösungen.

Berzelius — Liebig — Dumas.

Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840.

Von

Prof. Dr. **Edv. Hjelt**, Senator, Helsingfors.

Mit 1 Abbildung.

„Wenn es gelingt, in dem dunklen Gebiete der organischen Natur auf einen lichten Punkt zu treffen, der uns wie einer der Eingänge erscheint, durch die wir vielleicht auf die wahren Wege zur Erforschung und Erkennung dieses Gebietes gelangen können, so hat man immer sich Glück zu wünschen, selbst wenn man sich der Unerschöpflichkeit des vorgesetzten Gegenstandes bewußt ist." Mit diesen Worten beginnen Liebig und Wöhler ihre im Jahre 1832 veröffentlichte berühmte Abhandlung über das Radikal der Benzoesäure [1]). Die organische Chemie lag zu dieser Zeit wie ein undurchdringlicher Wald vor dem Forscher. Keine Lichtung, kein Steg ließ ihn in sein geheimnisvolles Dunkel eintreten. Man ahnte ihre Tiefe und große Umfassung und die Wunderdinge, die sie enthielt, man mußte sich aber begnügen, die einzelnen nächsten Gegenstände von Außen, sozusagen vom Rande zu betrachten und zu beschreiben. Wir verstehen deshalb die Gefühle sehr gut, mit welchen man die Untersuchungen begrüßte, die, wenn auch anfangs nur auf einem Punkte, ein Eindringen in dieses unbekannte Reich zu ermöglichen schienen.

Die Lehre von den chemischen Proportionen und die von Berzelius konsequent durchgeführte Theorie der elektrischen Polarität der Atome hatten der anorganischen Chemie einen Grund gegeben, der eine bestimmte Auffassung von der Zusammensetzung der hierhergehörigen Stoffe und ihrem davon abhängenden chemischen Verhalten ermöglichte. Die eigentümlichen und komplizierten Zusammensetzungsverhältnisse, welche die Produkte der organischen Chemie ergaben, schienen nicht von denselben einfachen Gesetzen abzuhängen. Daß

[1]) Ann. Chem. Pharm. **3**, 149.

auch hier sich die chemischen Proportionen geltend machten, durfte man wohl a priori annehmen, und dies schien auch durch die zahlreichen Analysen organischer Stoffe völlig bestätigt zu werden, die während der ersten Dezennien des vergangenen Jahrhunderts in den Laboratorien der Chemiker ausgeführt wurden. Die Verbindungsverhältnisse waren aber hier viel komplizierter als bei den anorganischen Stoffen, deren zusammengesetzte Atome (Moleküle) überhaupt aus einer geringen Zahl einfacher Atome bestehen. Auch traten in den organischen Stoffen die Natur und die Eigenschaften der Elemente, die jene zusammensetzten, nicht hervor, „so lange sie" — um Berzelius' eigene Worte zu gebrauchen — „unter dem Einfluß der lebenden Natur stehen oder in denjenigen Verbindungen gehalten werden, in welche sie durch den organischen Prozeß gebracht wurden". „In der organischen Natur," sagt er, „sind aus gleichen Elementen zusammengesetzte Körper so ungleich in chemischen Eigenschaften, daß sie, von einem gleichen Gesichtspunkte aus betrachtet, unmöglich als aus denselben Elementen gebildet angesehen werden könnten. So z. B. besteht Zucker, Gummi etc. aus Sauerstoff, verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff; keiner von diesen Körpern hat die Eigenschaften von Säure oder Basis. Essigsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Ameisensäure u. a. bestehen ebenfalls aus Sauerstoff, verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff; aber diese sind starke Säuren, die in der unorganischen Natur von ausgezeichnet elektronegativen Radikalen gebildet sein würden, und dem ungeachtet enthält die Essigsäure und die Bernsteinsäure weniger Sauerstoff als das Gummi und der Zucker, während Zitronensäure und Ameisensäure einige Prozent mehr Sauerstoff als diese enthalten" [1]).

Unter solchen Umständen schien es Berzelius am natürlichsten, die sauerstoffhaltigen organischen Stoffe als Oxyde zusammengesetzter Radikale zu betrachten, Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthaltend, welche Oxyde von den Organen des lebenden Körpers, die sie hervorbringen, ihren eigenen elektrochemischen Zustand erhalten, der nicht nur von der Natur der Elemente, die benutzt werden, sondern hauptsächlich von der eigenen Beschaffenheit des lebenden Organs abhängt. Die Neigung der organischen Stoffe, in einfache anorganische Verbindungen zu zerfallen, ist ein Ausdruck des Strebens der Elemente, ihre ursprünglichen elektrisch-chemischen Eigenschaften wieder anzunehmen.

[1]) Lehrbuch der Chemie III, S. 142.

Zwar schien Wöhlers Harnstoffsynthese im Jahre 1828 geeignet, die Unhaltbarkeit einer solchen Betrachtungsweise zu erweisen; da sie aber lange Zeit ganz vereinzelt stand, und der Harnstoff außerdem ein Körper war, der so leicht in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, daß er auf der Grenze zwischen den anorganischen und organischen Verbindungen zu stehen schien, störte sie anfangs nicht den Glauben an die Notwendigkeit der geheimnisvollen Lebenskraft um solche Zusammensetzungen zu erzeugen, wie die organischen Verbindungen zu sein schienen.

Indessen erforderte die herrschende dualistische Anschauung die Annahme von zusammengesetzten Radikalen als näherer Bestandteile der organischen Verbindungen. Diese müssen nach Berzelius binär teilbar sein; jeder Versuch aber in dieser Hinsicht schien willkürlich und die Annahme zusammengesetzter Atomgruppen als Radikale wie eine Fiktion, nur wie ein symbolischer Ausdruck. Abgesehen von den Cyanverbindungen, für welche Gay-Lussac schon im Jahre 1815 eine gemeinsame und auch isolierbare Atomgruppe, Cyan, als Bestandteil aufgewiesen und als Radikal dieser Verbindungen bezeichnet hatte, hatte man eigentlich nur bei Alkohol, Aether und ihnen nahestehenden Verbindungen Versuche in obenerwähnter Hinsicht gemacht. Gay-Lussac hatte eine Theorie aufgestellt, nach welcher Alkohol und Aether als Verbindungen zwischen ölbildendem Gas ($C_4H_8 = 2\,C_2H_4$) und Wasser in verschiedenen Proportionen zu betrachten wären. Diese Theorie wurde im Jahre 1828 von Dumas und Boullay auch auf andere hierhergehörige Verbindungen angewendet, wie salzsaurer Aether (Aethylchlorid), Essigäther, Oxaläther u. s. w. Folglich würde das ölbildende Gas hier dieselbe Rolle spielen, wie Ammoniak in seinen Derivaten.

Für Berzelius war diese Auffassung nur ein vorteilhaftes Mittel, um die relativen Proportionen der Bestandteile leicht im Gedächtnis zu halten. Sie entbehrte in seinen Augen realer Bedeutung, umsomehr, da sie nicht mit dem übereinstimmte, was seines Erachtens „die Grundidee“ in der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen war — daß sie Oxyde zusammengesetzter Radikale waren.

Durch die in der Einleitung dieser Abhandlung erwähnten Untersuchungen Wöhlers und Liebigs wurde, wie schon angedeutet, die unklare schwebende Frage von den zusammengesetzten Radikalen als näherer Bestandteile der organischen Verbindungen in ein ganz neues Stadium gebracht, die Radikaltheorie erhielt in der organischen

Chemie einen realen Grund. Die schon erwähnten Forscher, die das Bittermandelöl einer näheren Untersuchung unterworfen hatten, sahen, daß dieses durch Aufnahme von Sauerstoff sich in Benzoesäure verwandelte, und aus dieser gelang es ihnen, Verbindungen wie Benzoylchlorid, Benzoylcyanid, Benzoylsulfid, Benzamid u. s. w. darzustellen. Sie zeigten weiter, wie bei den Reaktionen, welche zur Bildung dieser Stoffe führen, eine Gruppe von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, $C_{14}H_{10}O_2$ ($= 2C_7H_5O$), intakt bleibt. Man findet sie bei ihnen allen wieder, mit anderen Elementen verbunden, und sie erscheint folglich ungezwungener als ein in ihnen vorhandenes gemeinschaftliches zusammengesetztes Radikal („zusammengesetzter Grundstoff"). Sie nannten es Benzoyl. Das Bittermandelöl bildete die Wasserstoffverbindung dieses Radikals, wasserfreie Benzoesäure (Anhydrid) dessen Sauerstoffverbindung, in der Benzoesäure ist es an Sauerstoff und Wasser gebunden, im Chlorid an Chlor, im Cyanid an Cyan, im Amid an NH_2 u. s. w.

„Das Vertreten der 2 At. Wasserstoff in dem reinen Bittermandelöl," sagen die Verfasser, die diese Verbindung $C_{14}H_{10}O_2 + 2H$ formulierten, „durch die Salzbildner scheint uns in allen Fällen ein scharfer Beweis für die Annahme zu sein, daß dieser Wasserstoff mit den anderen Elementen in einer besonderen Art von Verbindung ist; diese besondere Art der Verbindung läßt sich durch den Begriff vom Radikal, der aus der unorganischen Chemie entlehnt ist, mehr andeuten als scharf bezeichnen." Das Vorhandensein des Radikals in der Verbindung schien ihnen somit außer Zweifel zu sein.

Die jungen Forscher teilten Berzelius in einem Briefe die wichtigsten Resultate mit, zu denen ihre Untersuchung geführt hatte, und seine bekannte Antwort wurde im Zusammenhang mit ihrer Abhandlung veröffentlicht[1]). Nachdem Berzelius zuerst eine Kontroverse hinsichtlich der prozentischen Zusammensetzung der Benzoesäure diskutiert hatte, sagt er:

„Die Resultate, welche Sie aus der Untersuchung des Bittermandelöls gezogen haben, sind gewiß die wichtigsten, die man in der vegetabilischen Chemie bis jetzt gewonnen hat, und versprechen über diesen Teil der Wissenschaft ein unerwartetes Licht zu verbreiten. Der Umstand, daß ein Körper, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, sich mit anderen Körpern, besonders aber mit Salz- und Basenbildnern, nach Art der einfachen Körpern ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **3**, 282.

bindet, entscheidet, daß es ternär zusammengesetzte Atome (der ersten Ordnung) gibt, und das Radikal der Benzoesäure ist das erste mit Gewißheit dargelegte Beispiel eines ternären Körpers, welcher die Eigenschaften eines einfachen besitzt. Es ist zwar wahr, daß wir vorher das Schwefelcyan für einen solchen gehalten haben, allein Sie wissen, daß seine Verbindungen auch als Schwefelsalze betrachtet werden konnten, und dieser Körper selbst schien ein Sulfuretum von Cyan zu sein. Die von Ihnen dargelegten Tatsachen geben zu solchen Betrachtungen Anlaß, daß man sie wohl als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie ansehen kann."

Sein erster Gedanke war, diesem Radikale einen Namen zu geben, der eine Morgendämmerung in der organischen Chemie angedeutet hätte, er läßt aber den Vorschlag aus praktischen Gründen fallen, und stimmte der Benennung Benzoyl bei.

Eine größere Anerkennung als diese, die von der größten Autorität in der Chemie zu dieser Zeit abgegeben war, konnte den von Liebig und Wöhler gewonnenen Resultaten und ihrer Auslegung nicht zu teil werden [1]). Und doch stimmte diese Annahme von einem ternären sauerstoffhaltigen Radikal als einem wirklichen Bestandteil der Verbindungen mit der allgemeinen chemischen Anschauungsweise Berzelius' nicht überein. Die besondere sozusagen dominierende Stellung, die der Sauerstoff unter den Elementen einnahm, wurde in der Tat durch das angenommene Benzoylradikal stark erschüttert.

Auch hatte Berzelius selbst ein Gefühl davon, und es dauerte nicht lange, bis er sich skeptisch der wirklichen Existenz des ternären sauerstoffhaltigen Radikals gegenüber zu fühlen begann. Nachdem er in seinem im Jahre 1833 veröffentlichten Jahresberichte die Untersuchungen über das Bittermandelöl und die Benzoesäure auseinandergesetzt hatte, sagt er: „Die oben angeführten Tatsachen zeigen, daß das Benzoyl in diesen Verbindungen sich ganz wie ein einfacher Körper verhält. Es ist ein Neuling in der zuvor engen Klasse der zusammengesetzten Körper, welche die Eigenschaft besitzen, den einfachen nachzuahmen, und welche zuvor nur aus Ammonium, Cyan und Schwefelcyan bestanden. Diese Körper, die wir Elementnachahmer nennen können, werden vielleicht in kurzer Zeit mehr an der Zahl werden. Das Benzoyl aber ist zusammengesetzt. Es muß auch seine

[1]) „Erst durch diese allgemeineren, von einem höheren Standpunkt aus gesehenen Betrachtungen gewinnt diese Arbeit ihren Wert", schreibt Wöhler an Berzelius infolge seiner Beurteilung der gewonnenen Resultate.

rationale Formel besitzen. Und wenn die Frage entsteht, wie seine Zusammensetzung betrachtet werden soll, so scheint es mir am natürlichsten, es als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radikal $C_{14}H_{10}$ und zwei Atomen Sauerstoff anzusehen."

Während Berzelius anfangs das Benzoylradikal $C_{14}H_{10}O_2$ mit dem Zeichen Bz bezeichnet hatte und folglich z. B. die Benzoesäure $BzO + H_2O$ formulierte, bezeichnete er nun die Kohlenwasserstoffgruppe $C_{11}H_{10}$ mit Bz und die Benzoesäure also $BzO_3 + H_2O$, wo somit ein deutlicher Widerwillen gegen die Annahme hervortritt, daß der Sauerstoff in das Radikal eingeht.

Später entwickelt er näher seine Ansichten in dieser Frage[1]). Er betont, daß diese wohl von denen Wöhlers und Liebigs abweichen, findet jedoch nicht die Auffassungen streitig, denn beide können richtig sein und sind es wahrscheinlich auch. Er fügt aber hinzu: „Wenn es indessen gegeben ist, daß das Benzoyl, als zusammengesetzter Körper betrachtet, sein negatives und sein positives Element haben müsse, und wir es, solange wir noch nichts darüber wissen, wie in dem Atome eines zusammengesetzten Körpers die einfachen Atome zueinander plaziert sind, am einfachsten als eine Verbindung von Sauerstoff, als negatives Element, betrachten können, so ist es klar, daß das Benzoyl, ungeachtet aller seiner mit den Radikalen der Säuren analogen Eigenschaften, dann noch wie eine Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff, d. h. wie ein Oxyd betrachtet werden muß." Er hebt besonders hervor, wie diese Theorie, ohne den empirischen Fakta zu widersprechen, mit den Vorstellungen von den anorganischen Säuren völlig harmoniert. Im Jahre 1838 äußerte er sich bestimmt gegen das sauerstoffhaltige Benzoylradikal. Berzelius galt es besonders, das Resultat der Untersuchungen in Uebereinstimmung mit der elektrochemischen Lehre zu bringen, die seines Erachtens der einzige Grund war, auf dem eine Auffassung von den Zusammensetzungsverhältnissen der Verbindungen erbaut werden konnte.

Irgend einen weiteren Austausch der Ansichten hinsichtlich der Zusammensetzung der Benzoylverbindungen veranlaßte diese etwas veränderte Auffassung Berzelius' nicht. Liebig trat nicht direkt dagegen auf, wenn er sie auch nicht billigte. Was Dumas betrifft, so gefiel ihm die Benzoyltheorie, sie überzeugte ihn aber nicht. Er widmete ihr in seinem „Traité de Chimie" ein besonderes Kapitel,

[1]) Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., VI, S. 205.

betonte aber, daß das Radikal der hierher gehörenden Verbindungen auch $C_{14}H_{10}$ sein könnte, das er Benzogen nennt[1]).

Nur Mitscherlich, der die an sich so sehr wichtige Beobachtung gemacht hatte, daß Benzoesäure bei Erhitzung mit Kalk in Kohlensäure und in einen Kohlenwasserstoff zerfällt, der sich mit Faradays „Bicarburet of Hydrogen" identisch zeigte und infolge obenerwähnter Bildungsart den Namen „Benzol" erhielt, trat gegen die Benzoyltheorie auf. Es schien ihm weit einfacher, die Benzoesäure als eine Verbindung von Benzol als Radikal mit Kohlensäure zu betrachten[2]). Liebig kritisierte die Ansicht Mitscherlichs, indem er u. a. ironisch betonte, daß, wenn der von Mitscherlich eingeschlagene Weg zur Entdeckung von Radikalen richtig wäre, so läge die größte Hoffnung solche zu finden in den von Reichenbach und Unverdorben dargestellten zahlreichen Trockendestillationsprodukten von Holz u. s. w. vor. Man brauche nur die erforderliche Menge Kohlenstoff, Ammoniak, Kohlensäure u. s. w. abzuziehen, um mit Sicherheit die schönste Uebereinstimmung zu erreichen[3]). Auch Berzelius zeigt die Haltlosigkeit dieser Auffassung der Benzoesäure als „Benzinkohlensäure", u. a. weil sie nicht das Vorhandensein einer wasserfreien Benzoesäure (Benzoesäureanhydrid)[4]) zuläßt. Das Prinzip selbst, woraus Mitscherlich die nähere Zusammensetzung einer Verbindung abzuleiten sucht, mißbilligen sowohl Berzelius als Liebig entschieden.

Zwei Jahre später fanden Dumas und Peligot[5]) im Zimtöl (Zimtaldehyd) eine Verbindung, die sich mit dem Bittermandelöl wesentlich analog zeigte. Sie verwandelte sich in Zimtsäure unter denselben Bedingungen, wie das Bittermandelöl in Benzoesäure, weshalb in derselben ein mit Benzoyl analoges Radikal, Cinnamyl, $C_{18}H_{14}O_2$ ($= 2C_9H_7O$) vorhanden zu sein schien. Der Zimtaldehyd war nach dieser Auffassung, welcher sich Dumas nicht entschieden anschloß, $C_{18}H_{14}O_2 + H_2$ (Cinnamylwasserstoff) und die Zimtsäure $C_{18}H_{14}O_2 + O + H_2O$. Da aber das Cinnamylradikal sich leicht veränderlich zeigte (die Zimtsäure verwandelte sich bei Oxydation in Benzoesäure), spielte es keine größere Rolle in der Geschichte der Radikaltheorie.

---

[1]) Das von Laurent durch Einwirkung von Chlor auf Benzoin erhaltene „Benzoylen", $C_{14}H_{10}O_2$, war Benzil.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **9**, 39.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **9**, 48.

[4]) Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., VI, S. 207.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 50.

Bezüglich der rationalen Zusammensetzung des Bittermandelöls, der Benzoesäure und der Benzoylverbindungen herrschte folglich im großen ganzen Uebereinstimmung in dem chemischen Lager, die erwähnte Divergenz bezog sich hauptsächlich auf die sekundäre Frage, ob der Sauerstoff im Benzoyl dem Radikale integrierend gehöre oder nicht. Dieser Umstand war zwar aus dem Gesichtspunkte der herrschenden dualistischen Auffassung von keiner geringen Bedeutung, er wurde aber vorläufig nicht in den Vordergrund geschoben.

Die Frage nach der Feststellung der rationalen Zusammensetzung organischer Verbindungen im Lichte der Radikaltheorie wurde inzwischen durch die Untersuchungen über die Benzoylverbindungen weit aktueller als bis dahin. Die Aufgabe hatte eine realere Bedeutung erhalten, nachdem die Radikale als wirkliche Elemente der organischen Verbindungen betrachtet werden konnten. Eine Gruppe Verbindungen wurde hierbei zunächst der Gegenstand der Aufmerksamkeit der leitenden Chemiker, nämlich Alkohol, Aether und mit ihnen genetisch zusammenhängende Stoffe.

Im Vorhergehenden wurde schon die von Dumas und Boullay entwickelte Idee erwähnt, nach welcher das ölbildende Gas C_4H_8 oder C_2H_4 (Aethylen) ein gemeinsamer Bestandteil in Alkohol, Aether, den zusammengesetzten Aethern u. s. w. sein sollte, wofür Berzelius den Namen Aetherin vorschlug. Es konnte als eine Salzbasis betrachtet werden, die mit Wasser und Säuren vereinbar ist. Gewöhnlicher Aether wäre dann sein erstes und Alkohol sein zweites Hydrat und die zusammengesetzten Aether wären seine Salze, wodurch man einen Parallelismus mit Ammoniak und dessen Verbindungen erhalten würde, unter der Voraussetzung nämlich, daß diese Ammoniak als wirklichen Bestandteil enthalten, eine Auffassung, die bei den französischen Chemikern allgemein angenommen war. Z. B.

Aetherin	C_2H_4
Aether	$2C_2H_4 + H_2O$
Alkohol	$C_2H_4 + H_2O$ oder $2C_2H_4 + 2H_2O$
Chloräther	$C_2H_4 + HCl$
Essigäther	$2C_2H_4 + C_4H_6O_3 + H_2O$
Ammoniak	NH_3
Ammonium-Oxyd	$2NH_3 + H_2O$
Salmiak	$NH_3 + HCl$
Essigsaures Ammoniak . .	$2NH_3 + C_4H_6O_3 + H_2O$

u. s. w.

Die einfache Uebersichtlichkeit, welche die Theorie den hierher gehörenden Verbindungen bot, veranlaßte, daß dieselbe allgemein adoptiert wurde. Nur Berzelius nahm einen etwas abweisenden Standpunkt ein. Er gestand, daß diese Auffassung infolge der einfachen Relationen, zu denen sie leitete, Aufmerksamkeit verdiene. Er hatte mehrmals ihre Verwertung als eine bequeme Vorstellungsart gebraucht und hatte sich einige Jahre derselben bedient; er wurde aber immer mehr gestimmt, diese Ansicht nicht als richtig anzunehmen.

Besonders waren es zwei im Jahre 1832 ausgeführte Untersuchungen, die in dieser Hinsicht bestimmend wurden, die eine die Arbeit Pelouzes[1]) über „Die Weinphosphorsäure[2]) (Aethylphosphorsäure)", die andere die Untersuchungen Magnus'[3]) über „Die Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Alkohol und Aether", welche unter anderem zur Entdeckung der Isäthionsäure führte. Ihr Bariumsalz zeigte sich, nach der Aetherintheorie formuliert, auf folgende Weise zusammengesetzt: $C_4H_8 + 2SO_3 + BaO + H_2O$, während das Salz der Weinschwefelsäure (Aethylschwefelsäure) nach der Analyse Liebigs und Wöhlers durch die Formel $C_4H_8 + 2SO_3 + \dot{B}aO + 2H_2O$ ausgedrückt werden mußte. Die beiden Säuren würden folglich dieselben Grundsubstanzen enthalten ($C_4H_8 + 2SO_3$), und ihre Nichtidentität würde also nur von verschiedenem Wassergehalt abhängen, was betreffs der großen Verschiedenheit der Säuren unter sich nicht wahrscheinlich schien, und außerdem konnte die Isäthionsäure durch Aufnahme von Wasser nicht in Weinschwefelsäure überführt werden. Als Magnus in einem Briefe an Berzelius seine Untersuchungen auseinandergesetzt hatte, schreibt dieser[4]): „Das Dasein derselben scheint mir eine Art Einwendung gegen die Anwendung von Aetherin als selbständigem Körper in Verbindung mit verschiedenen Quantitäten Wasser in Alkohol und Aether zu enthalten; sie deuten eher darauf hin, daß sie als organische Oxyde in verschiedenen Verbindungen mit Kohlen- und Wasserstoff angesehen werden müssen, welche durch den Einfluß anderer Körper leicht ihre Bestandteile umsetzen. Will man so, wie in diesen Säuren, sich des Aetherins in Verbindung mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 6, 129 [1833].

[2]) Die Analyse Pelouzes von dieser Säure hatte jedoch einen Fehler, den Liebig korrigierte, wobei sie aus einem Atom Phosphorsäure und einem Atom Aether gebildet zu sein schien.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 6, 152 [1833].

[4]) Briefe von Berzelius an G. Magnus, herausgeg. von Edv. Hjelt 1899, S. 79.

Schwefelsäure und verschiedenen Quantitäten Wasser bedienen, so kann man nicht einsehen, warum diese verschiedenen Quantitäten Wasser hier einen wesentlicheren Unterschied zwischen den Säuren und Salzen machen sollen als ein Atom Wasser mehr oder weniger in anderen Säuren und Salzen. Es wird folglich notwendig sein, anzunehmen, daß der Sauerstoff und Wasserstoff, wovon die eine Säure mehr als die andere enthält, mit der Säure in anderer Weise verbunden ist denn als ein additionelles Atom Wasser."

In einem späteren Briefe [1]) schreibt er über die Entdeckung der neuen Aetherschwefelsäure: „Ich bin der Ansicht, daß diese Säure im Zusammenhang mit Wöhlers und Liebigs Benzoyl den Grundpfeiler der Philosophie der Pflanzenchemie abgibt."

Berzelius entwickelt seine Ansichten näher sowohl in einem im Zusammenhang mit der Abhandlung Magnus' in den Annalen der Pharmazie veröffentlichten Brief an Liebig [2]) als in seinem Jahresbericht vom Jahre 1834 [3]) und in einem Artikel, der aus diesem übersetzt wurde und in Poggendorffs Annalen unter dem Titel: „Betrachtungen über die Zusammensetzung organischer Atome [4])" veröffentlicht wurde. Sowohl daraus, daß die Weinphosphorsäure und ihre Salze beim Erhitzen das Wasser, welches sie nach der Aetherintheorie enthalten, nicht verlieren und auch nicht Alkohol abgeben, als auch aus den Untersuchungen Magnus' ergibt sich, nach der Ansicht Berzelius', ungezwungen, daß das Wasser hier in einer ganz anderen Form denn als Wasser vorhanden ist, und jene andere Form kann nichts anderes sein als die des Aethers. Daraus muß aber folgen, daß Alkohol und Aether nicht Hydrate derselben Basis sind. Die Aetherinformeln $C_4H_8 + H_2O$ und $C_4H_8 + 2H_2O$ können folglich nicht richtig sein, sondern die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers muß durch die Formeln $C_2H_6 + O$ und $C_4H_{10} + O$ ausgedrückt werden. Das Radikal des Alkohols wäre also C_2H_6 und dasjenige des Aethers C_4H_{10}. Berzelius bezeichnet das Radikal C_2H_5 = Ae und formuliert wie folgt:

2 Ae, O = Aether (Oxyd),
2 Ae, 2 Cl = Salzsäureäther (Chlorid),
2 Ae, $O + N_2O_3$ = Salpeteräther (Nitrit),
2 Ae, $O + C_4H_6O_3$ = Essigäther (Acetat) u. s. w.

[1]) Loc. cit. 83.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 173 [1833].
[3]) S. 189.
[4]) Pogg. Ann. **28**, 617.

Liebig war bei seiner Analyse von Holzgeist zu der Formel C_2H_5O gelangt[1]) und Berzelius betrachtet auch diese Verbindung als ein Oxyd des Aethyls, Ae + O. Zwischen Aether und Holzgeist würde dasselbe Verhältnis vorhanden sein wie zwischen Cu_2O und CuO.

Die zusammengesetzten Aether zeigten sich folglich als Verbindungen zwischen gewöhnlichem Aether als Basis und einer Säure, wodurch man einen vollständigen Parallelismus zwischen den anorganischen Salzen und diesen Verbindungen erhielt. Das Radikal $C_2H_5(C_4H_{10})$ nahm hier dieselbe Stellung ein wie die Gruppe $NH_4(N_2H_8)$ nach der Ammoniumtheorie in den Ammoniaksalzen, eine Theorie, die nicht nur Berzelius geltend machte, sondern auch allgemein von den Chemikern adoptiert war, abgesehen von denjenigen, die der französischen Schule angehörten[2]).

Berzelius sah nun seine Auffassung bestätigt, daß die organischen Verbindungen nur durch ein Vergleichen mit den anorganischen erklärt werden könnten. „In der anorganischen Chemie", sagt er, „ist man übereingekommen, alle Verbindungen binärisch, das heißt: aus einem positiven und einem negativen Bestandteile entstanden, zu betrachten. Solange wir nur diese beiden Kräfte und Gegensätze haben, werden wir von selbst darauf hingewiesen, in den organischen Zusammensetzungen von gleichen Gruppen auszugehen." Mit sichtlicher Befriedigung konnte Berzelius zu einer Anschauungsweise zurückkehren, die mit seiner dualistischen Theorie harmonierte, und die ihm gestattete, die organischen Sauerstoffverbindungen als Oxyde zusammengesetzter Radikale zu betrachten. „Es fällt nun ein helleres Licht auf die organische Zusammensetzung," schreibt er an Wöhler.

Berzelius hatte, wie schon erwähnt, in einem längeren Briefe diese seine Ideen Liebig mitgeteilt, der ihm eilends berichtete, daß er ungefähr dieselben Gedanken gehegt habe, und daß er sich der Auffassung Berzelius' anschließe: „Wir bedürfen in der organischen Chemie neuer Vorstellungsweisen, das Material wächst unablässig an und muß geordnet werden." Auch Liebig findet, man müsse hierbei auf

[1]) Dieses falsche Resultat beruhte darauf, daß das Präparat, das Liebig analysiert hatte, durch Aceton verunreinigt war.

[2]) Zu gleicher Zeit hatte Kane in England den Gedanken ausgesprochen, in Alkohol und Aether würde ein Stoff vorhanden sein, den er „Aethereum" nannte, und der aus ölbildendem Gas und Wasserstoff auf dieselbe Weise entstehen würde, wie Ammonium aus Ammoniak und Wasserstoff. Die Abhandlung Kanes wurde jedoch erst, nachdem Berzelius und auch Liebig derartige Ideen ausgesprochen hatten, beachtet. (Schorlemmer, Ursprung und Entwicklung der organ. Chemie S. 20.)

die festen Lehren der anorganischen Chemie bauen. „Der Unterschied der anorganischen Verbindungen", sagt er, „von den organischen verschwindet somit immer mehr und mehr, ich habe immer die Meinung gehabt, daß in der organischen Natur die Prinzipien der anorganischen, festgestellt durch unzählige Erfahrungen, sich nur wiederholen dürfen, aber in Modifikationen, die ebenso unendlich sind als wie die Natur selbst" [1]).

Im folgenden Jahre 1834 publizierte Liebig eine Abhandlung „Ueber die Konstitution des Aethers und seiner Verbindungen" [2]). Er hatte allen hierher gehörenden Verhältnissen eine eingehende Prüfung gewidmet, die Aetherintheorie unbefriedigend gefunden und war zu derselben Auffassung wie Berzelius gekommen, insofern, daß der Aether das Oxyd eines Radikals C_4H_{10} sei, das er Aethyl nennt (das Aethereum Kanes). Die zusammengesetzten Aether waren die Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren (wasserfreie). Er findet, daß diese Ansicht zu den bestgegründeten in der Chemie gehört, und daß ihr keine andere Theorie mit ebenso großer Gewißheit an die Seite gesetzt werden kann. „Es ist", sagt er in einem Briefe an Berzelius, „mehr als eine Meinung, es ist eine unwidersprechliche Tatsache, und ohne in Irrtümer und Trugschlüsse zu fallen, kann man keine andere wählen."

Drei Umstände waren ihm als direkte Beweise für die Ansicht Dumas' und Boullays, das heißt das Vorhandensein von ölbildendem Gas (Aetherin) in den hierhergehörigen Verbindungen erschienen: nämlich die Bildung von „oxalweinsaurem Ammoniak" (Oxamäthan) durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther, die von Zeise durch Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol dargestellten Verbindungen und die Beobachtung Hennels, daß sich ölbildendes Gas mit konzentrierter Schwefelsäure direkt zu Weinschwefelsäure (Aethylschwefelsäure) verbindet. Durch eine experimentelle Untersuchung glaubte Liebig die Unhaltbarkeit dieser Stützen der Aetherintheorie darlegen zu können.

Das Oxamäthan wurde nach der Aetherintheorie als eine Verbindung von Oxalsäure, ölbildendem Gas und Ammoniak, $C_2O_3 + C_2H_4 + NH_3$, aufgefaßt und konnte, wie hieraus hervorgeht, nicht Aether enthalten. Als Liebig diese Verbindung darzustellen versuchte, um ihre Zusammensetzung näher zu erforschen, erhielt er nur Oxamid und schloß daraus, daß das Oxamäthan Dumas' und Boullays gar nicht vorhanden sei. Auch bezüglich des Zeiseschen Salzes, das als eine Verbindung zwischen Platinchlorür (Chlorkalium) und ölbildendem

[1]) J. Carrière, Berzelius, Liebig, ihre Briefe 1831—1845, S. 61.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 9, 16.

Gas formuliert wurde, lag nach der Ansicht Liebigs eine Mißdeutung der Analysenresultate vor. Dieses enthielt zweifelsohne Sauerstoff, weshalb man nicht gezwungen wäre, in dem Salze das Kohlenwasserstoffradikal C_4H_8 anzunehmen, sondern daß höchst wahrscheinlich Aether zugegen sei. Schließlich zeigte sich bei einer Wiederholung der Versuche Hennels, daß Schwefelsäure äußerst geringe Mengen ölbildendes Gas absorbiert, nicht mehr als es Alkohol und andere Lösungsmittel tun, weshalb eine Verbindung zwischen dem Gas und der Säure sichtlich nicht vorhanden sein konnte. Infolge dieser Versuchsresultate und in Betracht des Umstandes, daß Alkohol, aber nicht Aether, von solchen Chloriden wie Chlorphosphor, die Wasser zersetzen, beeinflußt wird, findet sich Liebig berechtigt, folgende Thesen aufzustellen:

1. „Daß die Ansicht von Dumas und Boullay über die Konstitution des Aethers mit keiner einzigen Tatsache belegt werden kann, daß sie der Erfahrung nicht entspricht und mithin verworfen werden muß;

2. daß die einzige folgerichtige Ansicht, der keine einzige Tatsache widerstreitet und welche im Gegenteil alle Erscheinungen, die bei seinen Verbindungen beobachtet werden, befriedigend erklärt, darin besteht, daß man den Aether als das erste Oxyd eines zusammengesetzten Radikals, $C_4H_{10}O$, betrachtet."

Er spricht weiter seine Ueberzeugung aus, daß es wohl einmal gelingen werde, das Kohlenwasserstoffradikal C_4H_{10}, Aethyl, in freier Form darzustellen, obgleich die Versuche, die er in dieser Hinsicht machte (die Einwirkung des Kaliums auf Aether und salzsauren Aether), kein entscheidendes Resultat gegeben hatten.

In einem Punkte aber trennten sich die Ansichten Liebigs und Berzelius', indem jener das Radikal C_4H_{10} auch im Alkohol annahm, der dann das Hydrat des Aethers oder das Oxydhydrat des Radikals (Aethyloxydhydrat) wäre. Daß der Alkohol Wasser enthalte, schien ihm aus dem verschiedenen Verhalten des Alkohols und des Aethers zu Säuren, die von dem Alkohol das Element des Wassers wegnehmen, und zu Chlorphosphor, der mit Alkohol, aber nicht mit Aether reagiert, hervorzugehen. Das niedrigere spezifische Gewicht des Alkoholdampfes im Vergleich mit dem des Aetherdampfes schien ihm nicht dagegen zu sprechen, daß sie dasselbe Radikal enthielten. Im Gegenteil fand er, daß die Beobachtung Gay-Lussacs, daß das Volumengewicht des Alkoholdampfes dasselbe sei wie dasjenige einer Mischung von Aether- und Wasserdampf, darauf deute, daß diese die Bestandteile des Alkohols wären, die „auf keine innige Weise miteinander zusammenhängen". Die richtige Bedeutung des Gesetzes

Avogadros war noch nicht in das Bewußtsein der Chemiker eingedrungen. In den Formeln Dumas' war das verschiedene Volumengewicht des Aether- und des Alkoholdampfes beachtet worden, und ebenso fand es einen Ausdruck in den verschiedenen Oxydformeln Berzelius' für diese Verbindungen. Liebig machte seine Untersuchungen auch an anderen organischen Verbindungen. Unter anderem schien es ihm wahrscheinlich, daß Aethyl (Aether) auch ein Bestandteil der Zuckerarten sei. Den Traubenzucker bezeichnet er mithin $4CO_2 + 2C_4H_{10}O + 4H_2O$. Dumas hatte früher in diesen Stoffen das Radikal C_2H_4 angenommen.

Liebig hatte sich geirrt, als er die Existenz des Oxamäthans verleugnete. Dumas[1]) zeigte, daß diese Verbindung aus Oxaläther erhalten wird, wenn man anstatt wasserhaltigen Ammoniaks trockenes Ammoniakgas einwirken läßt, und es gelang ihm, eine analog zusammengesetzte Verbindung im Urethan zu finden, das er durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxydäther (Chlorkohlensäureester) dargestellt hatte. Er betont mit Wohlgefallen, daß die Aethertheorie diese Verbindungen unerklärt lassen müsse, und verharrt auf seiner Ansicht über den Kohlenwasserstoff $C_2H_4(C_4H_8)$ als das basische Radikal aller hierher gehörenden Stoffe. Zeise[2]) zeigt auch das Unberechtigte in der Kritik, die von Liebig gegen seine Untersuchungen gerichtet worden war.

In dem Punkte, in welchem sich die Ansichten Liebigs und Berzelius' voneinander trennten, und namentlich darin, daß der Alkohol ein Hydrat des Aethers wäre, hielt letzterer[3]) an seiner Auffassung fest, daß er ein Oxyd des Radikals C_2H_6 wäre, und legte eigentümlicherweise das Hauptgewicht auf die verschiedenen äußeren Eigenschaften, den Geschmack, Geruch u. s. w. des Alkohols, des Aethers und der Aetherarten, eine Verschiedenheit, welche die Verbindung mit Wasser nach seiner Ansicht schwerlich ergeben könne. Noch zwei Jahre später schreibt er[4]): „Ich kann immer noch nicht in meinen Kopf kriegen, daß der Alkohol ein Hydrat des Aethyloxyds sein soll, da alle neutralen Verbindungen des Aethyloxyds und sogar Aethylchlorür, -Bromür etc. die Haupteigenschaften von Aether haben, welche durch einen so schwach elektronegativen Körper wie das Wasser vertilgt werden sollten. — Wenn der Alkohol Wasser enthielte, so würde sich dieses Wasser auch mit

[1]) Ann. d. Phys. et Chim. **54**, 225; Ann Chem. Pharm. **10**, 292.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **23**, 1.
[3]) Jahresbericht 1835, S. 370.
[4]) Brief vom 3. Jan. 1837. Carrière, loc. cit. S. 117.

Kalk oder Baryt verbinden und Aethyloxyd abgeschieden werden." Liebig[1]) antwortete: „Ich sehe aus Ihrem Schreiben, daß wir über die Konstitution des Alkohols nicht miteinander übereinstimmen, und wünsche sehnlich, daß wir uns darüber vereinigen könnten, denn unsere Spaltung macht wieder eine Menge Gegner der neuen Aethertheorie." Liebig findet, daß die Löslichkeit des Alkohols in Wasser und seine im übrigen von den zusammengesetzten Aethern abweichenden Eigenschaften eben davon bedingt sind, daß er Wasser enthält. Der Einwendung, daß starke Alkalien Aether aus Alkohol nicht abscheiden, begegnet Liebig damit, daß die Aetherbildung durch Einwirkung der Schwefelsäure auch nicht von Wasserentziehung abhängt, sondern im Gegenteil darauf beruht, daß die Säure sich zunächst mit dem Aether zu Aetherschwefelsäure verbindet, die dann Aether ergibt. In diesem Punkte wurde jedoch eine Uebereinstimmung zwischen den beiden Hauptvertretern der Radikaltheorie nicht erzielt. In der dritten Auflage seines großen Lehrbuches[2]) betont wohl Berzelius, daß das chemische Verhalten des Alkohols in gewisser Hinsicht so gut mit der Auffassung von demselben als Hydrat des Aethers übereinstimme, daß „die vorzüglichsten Chemiker" der Gegenwart sich dieser Ansicht angeschlossen haben, er selbst müsse aber aus Gründen, die er ausführlich entwickelt, auf seiner Ansicht über Alkohol als Oxyd des Radikals C_2H_6 verharren.

Im Zusammenhang mit vorliegender Frage spricht sich Berzelius in seinem Jahresbericht vom Jahre 1835[3]) über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen in einer Weise aus, die zu bemerkenswert ist, um hier nicht beachtet zu werden. Er zeigt deutlich, daß seine auf die elektrochemischen Gegensätze gegründete dualistische Ansicht über die innere Konstitution der Verbindungen — wie das Verhältnis gewöhnlich dargestellt wird — nicht unbedingt die wirkliche Existenz der entgegengesetzten Bestandteile in dem zusammengesetzten Atome (dem Molekül) voraussetze. Die Entstehung und das Zusammenhalten desselben beruhte wohl auf der elektrischen Polarität, in dem zusammengesetzten Atome aber wirkten nicht die binär angenommenen zusammengesetzten Bestandteile, sondern die einfachen Atome. Daraus folgt, daß die organischen Radikale als solche in den Verbindungen nicht zu existieren brauchen. Berzelius spricht in dieser Hinsicht unter anderem folgendes aus:

[1]) Brief vom 25. Febr. 1837. Loc. cit. S. 124.
[2]) Bd. VIII, S. 144 [1839].
[3]) S. 247.

„Bei dem lebhaften Streben, womit gegenwärtig die Pflanzenchemie bearbeitet wird, kann es nicht fehlen, daß sich nicht verschiedene Ansichten über die Beschaffenheit der Zusammensetzung organischer Atome geltend machen sollten, und zwar so viele beinahe, als möglich sind, von denen vielleicht viele so im Widerspruche stehen, als ob sie, im Falle das Zusammensitzen der Atome mit den Augen gesehen werden könnte, absolut gleich richtig wären. Es ist gewiß, daß wir nicht bestimmen können, wie die Atome relativ zusammensitzen; aber so gewiß ist es auch, daß es in jedem Körper eine gewisse Ordnung der Zusammenlagerung gibt, ohne welche die Körper nicht die Eigenschaften haben würden, welche sie besitzen. Solange die einfachen Atome zusammensitzen, befindet sich in den zusammengesetzten Atomen wahrscheinlich nichts von den zusammengesetzten Körpern, aus deren Vereinigung sie entstanden sind oder in welche sie zerlegt werden können. Daß aber diese zusammengesetzten Körper wieder als solche daraus abgeschieden und gewisse Körper sogar unter besonderen Umständen durch Vertauschung gegen andere daraus entwickelt und ausgeschieden werden können, beruht auf der relativen Anordnung der Atome. Nur so lange, wie aus den mehr zusammengesetzten Atomen die zusammengesetzten Körper, woraus sie sich erzeugen, wieder abgeschieden oder durch andere in äquivalenter Menge ersetzt werden können, haben wir gewissermaßen begründete Veranlassung, sie als Bestandteile zusammengesetzter Körper zu betrachten. Wenn es aber wiederum möglich ist, daß durch eine gewisse Vereinigung von zusammengesetzten Körpern ein neuer hervorgebracht wird, der weder in dieselben wieder zerlegt, noch worin irgend ein Bestandteil durch Aequivalente substituiert werden kann, so ist es ebenso gewiß, daß die Ursachen davon in einer während der Entstehung der Verbindung vorgehenden Umsetzung der relativen Ordnung der elementaren Atome liegen, wodurch eben die Trennung eines von beiden gänzlich verhindert wird, ohne nicht das Ganze zu zerstören, gleich als ob darin gerade irgend eine innigere Vereinigung unter den zusammengesetzten Bestandteilen als in anderen organischen Atomen stattgehabt habe, obwohl ich jedoch nicht die Möglichkeit einer solchen innigeren Vereinigung in Abrede stellen will; aber ich muß hier wieder an das vorhin Gesagte erinnern, daß nämlich verschiedene Ansichten öfter gleich richtig sein können. Die Meinungen, wie z. B. die Aetherarten betrachtet werden müßten, sind verschieden. Ich habe früher zwei derselben aufgestellt, welche die meiste Wahrscheinlichkeit für sich haben, daß nämlich der Aether eine Verbindung

des Radikals C_4H_{10} mit 1 Atom Sauerstoff oder eine Verbindung von C_4H_8 mit 1 Atom Wasser ist, von welchen ich die erstere für die wahrscheinlichere halte. Es ist indessen sehr leicht, mit einem aus der anorganischen Natur entnommenen Beispiel zu zeigen, daß beide Ansichten, solange sie als Betrachtungen über die noch zusammenhängenden Aetheratome gelten und nicht mit irgend einer systematischen Ansicht in der Pflanzenchemie verknüpft werden, vollkommen gleichwertig sein können. Ich will als Beispiel das Eisenoxydoxydul wählen und seine Zusammensetzung in der nebenstehenden Figur ausdrücken. Die drei mit + bezeichneten Kugeln bedeuten die Atome des Eisens, die vier weißen Kugeln die Atome des Sauerstoffs. Wir betrachten das Eisenoxydoxydul nun als eine Verbindung von 1 Atom Eisenoxyd, Kugel 1 bis 5, und 1 Atom Eisenoxydul, Kugel 6 und 7. Auch wird dasselbe in diese Bestandteile durch Reagenzien zerlegt und darin das Eisenatom 7 in der Natur öfters durch Mangan, Zink und Magnesium substituiert, wie auch die Eisenatome 1 und 2 ebenfalls oft durch Chrom und Aluminium substituiert werden. Diese Betrachtungsweise kann also nicht unrichtig sein. Aber wir haben mehrere solche Oxyde; auch Mangan, Kobalt und Blei bilden dergleichen. Wirken Säuren auf diese ein, so wird das Resultat ein anderes. Das Manganoxydoxydul wird durch verdünnte Säuren auf dieselbe Weise zerlegt, durch konzentrierte Salpetersäure aber in der Art, daß das Radikalatom 2 mit dem Sauerstoffatom 3 und das Radikalatom 7 mit dem Sauerstoffatom 6 zusammentreten und als 2 Atome Oxydul in der Säure aufgelöst werden, während das Radikalatom 1 mit den Sauerstoffatomen 5 und 4 als Superoxyd ungelöst bleibt. Wenn nun das Manganoxydoxydul auf beiderlei Art zersetzt wird, so ist es klar, daß die Ungleichheit der Zersetzungsresultate auf irgend etwas anderem beruhen müsse als auf einer ungleichen Zusammensetzungsart der einzelnen Atome, und es müssen also die erwähnten Oxydoxydule einen gleichen atomistischen Bau haben. Entsteht dann, wie es wirklich einmal stattfand, ein Streit, welche von den Formeln $MnO + Mn_2O_3$ oder $2\,MnO + MnO_2$ die richtige sein möchte, so findet man, daß keine von ihnen das zusammenhängende Atom, für welche sie gleich richtig sind, betreffen, sondern daß sie nur die Entwicklungsverhältnisse und die Zersetzungsprodukte vorstellen. Dasselbe gilt auch vollkommen von dem Aether, ob er nämlich $C_4H_{10} + O$ oder $C_4H_8 + H_2O$, von dem Chlorwasserstoffäther, ob er $C_4H_{10} + Cl_2$ oder $C_4H_8 + 2\,HCl$ ist u. s. w.“

Dieselben Gedanken entwickelte Berzelius in einem Briefe an Wöhler[1]) und fügt hinzu: „Wenn wir nun Mitscherlichs und die gewöhnliche Theorie der Zusammensetzung der Benzoesäure an Stelle des jetzt gewählten Beispiels (der Oxydul-Oxyde) nehmen, so ist es klar, daß in der Benzoesäure als Säure weder Benzin noch Benzoyl noch ein brennbares zusammengesetztes Radikal gesondert von dem Rest der Verbindung vorhanden ist, vielmehr hängt es ganz von den Umständen, unter denen der Körper zersetzt wird, ab, in was für Teile er zerfällt. Man muß wissen, in welche Teile er zerlegt werden kann, aber es ist nicht richtig zu sagen, er sei aus diesen Teilen zusammengesetzt. Dasselbe gilt von den zwei Vorstellungsarten über die Zusammensetzung des Aethers. Man kommt daher auch hier zu der Ueberzeugung, daß solche Schemata, wie sie Dumas für Oxamäthan, Urethan u. s. w., gegeben hat, nichts Wirkliches bedeuten und nur für das Gedächtnis bequem sind." Schon vordem hatte Berzelius den Gedanken ausgesprochen, daß die Annahme vom Kohlenwasserstoff C_4H_8 als wirklicher Bestandteil im Alkohol und Aether ebensowenig berechtigt sei wie die Ansicht, daß Stickstoffoxydul und Wasser die konstitutiven Elemente des salpetersauren Ammoniaks wären, deshalb, weil sie bei Zerlegung des Salzes durch Erhitzung entstehen. Uebrigens legte Berzelius zu dieser Zeit kein besonderes Gewicht auf den Umstand, ob die Radikale isoliert werden könnten oder nicht. Auf die Bemerkung, daß das Radikal des Aethers in freier Form nicht dargestellt werden könne, äußerte er: „Vielleicht liegt es in der organischen Zusammensetzung, daß viele oder die meisten Körper, die man hier als Radikale betrachten kann, so beschaffen sind, daß eine Substitution der negativen Elemente, womit sie sich verbinden, wohl möglich ist; daß aber, wenn man das Atom oder die Atome des negativen Elements ohne Ersetzung wegnimmt, in dem Radikal die einfachen Atome nicht länger ihre relative Lage beibehalten können, sondern sich auf andere Weise umlagern, so daß das Radikal aufhört zu existieren" [2]).

Trotz seiner Fehlhiebe hinsichtlich der Untersuchungen Dumas' und Zeises fand sich Liebig jedoch nicht veranlaßt, der Aetherintheorie Konzessionen zu machen. Seine eigenen Untersuchungen über die Weinschwefelsäuren, besonders der Umstand, daß die Aetherschwefelsäure Magnus' beim Schmelzen mit Kaliumhydrat schweflige

[1]) Brief vom 6. Okt. 1834. Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler, herausgeg. von O. Wallach, Leipzig 1901, I, S. 589.

[2]) Jahresbericht 1834, S. 350.

Säure ergibt, war ihm ein kräftiger Beweis dafür, daß der Aether nicht ein Hydrat des ölbildenden Gases ist. Die Bildung der schwefligen Säure aus dieser Säure zeigt nämlich, daß bei ihrer Entstehung aus Aether und wasserfreier Schwefelsäure das abgegebene Wasser nicht vom Aether, sondern daß der Sauerstoff von der Schwefelsäure (Anhydrid) und der Wasserstoff vom Aether [1]) herrührt. Zum selben Resultate kommt er bezüglich des Alkohols bei seiner umfassenden und außerordentlich wichtigen Untersuchung über die Oxydationsprodukte desselben, indem er die Beziehung des Aldehyds [2]) und der Essigsäure zu Alkohol klarlegte. Er bezeichnet den Aldehyd als das Hydrat eines unbekannten Oxyds $C_4H_6O + H_2O$, während der Körper nach der Auffassung Dumas' ein Oxyd desselben Radikals C_4H_8 oder des ölbildenden Gases sein mußte, das in Aether und Alkohol vorhanden ist, also $C_4H_8O_2$. Daß dies nicht der Fall sein kann, ergibt sich, nach Liebig, aus der Art ihrer Bildung aus Alkohol. „Nach der Ansicht von Dumas," sagt er, „ist der Alkohol $C_4H_8 + 2H_2O$. Man würde hier entweder annehmen müssen, daß der Wasserstoff der 2 Atome Wasser hinweggenommen d. h. oxydiert worden wäre, was eine Absurdität ist, oder daß der Alkohol sein Wasser gänzlich abgibt, indem sein hypothetisches Radikal 2 At. Sauerstoff aufnimmt, was als gleichbedeutend angesehen werden kann." Er findet, daß das Radikal im Alkohol bei Oxydation durch Wasserstoffentziehung verändert worden sei und äußert in diesem Zusammenhang: „Die Zeit ist hoffentlich nicht mehr fern, wo man in der organischen Chemie die Idee von unveränderlichen Radikalen aufgeben wird" [3]).

In dem von Zeise im Jahre 1833 entdeckten Merkaptane, dessen Existenz von Berzelius vorausgesagt worden war, sah Liebig [4]) eine Verbindung, die dem Alkohol vollständig entsprach, und die das Aethylradikal als Sulfid in Verbindung mit Schwefelwasserstoff enthielt, also $C_4H_{10}S + H_2S$, während Berzelius [5]) die Frage offen ließ, ob diese Verbindung nicht, nach seiner Ansicht über den Alkohol, ein Sulfid des Radikals C_2H_6 wäre. Dagegen wendet Dumas [6]) auch hier seine Aetherintheorie an und formuliert die Verbindung als einen doppelten

[1]) Ann. Chem. Pharm. **13**, 27.

[2]) Der von Döbereiner zwei Jahre vorher dargestellte „Sauerstoffäther" war ein Gemisch von Acetal und Aldehyd.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **14**, 123 [1835].

[4]) Ann. Chem. Pharm. **11**, 10 [1834].

[5]) Jahresbericht 1834, S. 337.

[6]) Handbuch der angew. Chemie. Aus dem Französischen übersetzt von Engelhardt, Bd. V, S. 507.

schwefelwasserstoffsauren Kohlenwasserstoff, $C_4H_8 + 2H_2S$. Zeise selbst betrachtete das Merkaptan als die Wasserstoffsäure eines Salzbildnerradikals $C_4H_{10}S_2$, mercaptum.

Wie aus dem vorstehenden hervorgeht, war der Holzgeist nur beiläufig in der Diskussion berührt worden, die man bezüglich der Konstitution des Alkohols und des Aethers führte; der Grund dazu lag wahrscheinlich darin, daß die Zusammensetzung desselben trotz mehrerer Versuche noch nicht mit Sicherheit festgestellt war. Im Jahre 1835 veröffentlichten Dumas und Peligot[1]) ihre außerordentlich wichtigen Untersuchungen über den Holzgeist und die ätherartigen Verbindungen, die aus diesem dargestellt wurden. Ueber diese Arbeit äußerte Berzelius[2]), der sonst alle chemischen Neuheiten von dieser Seite mit Mißtrauen empfing, daß sie „im Falle sich die dadurch erhaltenen Resultate bestätigen sollten, was jedoch von Arbeiten so ausgezeichneter Chemiker vermutet werden muß, gewiß nächst Liebigs und Wöhlers Untersuchungen über das Bittermandelöl die schönste Arbeit in der Pflanzenchemie ist."

Dumas und Peligot hatten tatsächlich die empirische Zusammensetzung des Holzgeistes richtig festgestellt und eine überraschende Analogie zwischen dieser Verbindung und gewöhnlichem Alkohol beobachtet. Ihre Derivate zeigten einen vollständigen Parallelismus. Die erwähnten Forscher sahen in allen diesen Verbindungen einen mit dem ölbildenden Gase isomeren (polymeren) Kohlenwasserstoff, CH_2 oder $C_2H_4(2CH_2)$ als Radikal und nannten diesen Methylen. Ihre Versuche, den Kohlenwasserstoff zu isolieren, wurden zwar nicht mit vollständigem Erfolg gekrönt, sie bezweifelten aber nicht, daß dieser sowie das ölbildende Gas in freiem Zustande wirklich existieren könnten, und auf diesen Umstand legte Dumas bei seiner Ansicht über die Radikale ein besonderes Gewicht. Die Uebereinstimmung zwischen der Zusammensetzung der beiden als Basenradikale betrachteten Verbindungen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

C_2H_4 Methylen	C_4H_8 ölbildendes Gas
$C_2H_4 + H_2O$ Methylenäther	$C_4H_8 + H_2O$ gewöhnl. Aether
$C_2H_4 + 2H_2O$ Holzgeist	$C_4H_8 + 2H_2O$ gewöhnl. Alkohol
$C_2H_4 + 2HCl$ salzsaures Methylen	$C_4H_8 + 2HCl$ Salzsäureäther
$C_2H_4 + H_2O + C_2O_3$ oxalsaures Methylen	$C_4H_8 + H_2O + C_2O_3$ Oxaläther

u. s. w.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **15**, 1 [1835].
[2]) Jahresbericht 1835 (15), S. 377.

Die Aethyltheorie Berzelius' und Liebigs könnte, wie Dumas auch erkennt, ebensogut hier angewendet werden. Das Radikal dieser Verbindungen wäre dann CH_3 oder $C_2H_6(2CH_3)$, wofür Berzelius[1]) den Namen Methyl vorschlägt. Der Aether des Holzgeistes wäre C_2H_6O, Methyloxyd, und er selbst das Hydrat des Aethers, $C_2H_6O + H_2O$, salzsaures Methylen wäre Methylchlorid, $C_2H_6Cl_2$ u. s. w. So große Bedeutung auch diese Untersuchung für die Kenntnis dieser einfachen organischen Verbindungen und für das Feststellen einer der wichtigsten Analogien der organischen Chemie hatte, so war sie jedoch nicht an und für sich geeignet, direkt auf die Lösung der Frage, welche Atomgruppen als die eigentlichen Radikale der ätherartigen Verbindungen aufzufassen wären, einzuwirken.

Eine Untersuchung dagegen, die offenbar von großer Bedeutung für die vorliegende eifrig debattierte Frage war, war die von Regnault auf Veranlassung Liebigs ausgeführte Arbeit über die Produkte, die durch die Verbindung des ölbildenden Gases mit Halogenen entstehen, und über die ätherartigen Stoffe, die aus denselben durch Einwirkung von Alkali gebildet werden. In letzterem Falle erhielt man nämlich nicht Derivate, in welche ölbildendes Gas eingehen konnte, sondern Produkte, die durch Abspaltung von Halogenwasserstoff gebildet worden waren, z. B. aus dem Chlorid (Aethylenchlorid) eine Verbindung $C_4H_6Cl_2(C_2H_3Cl)$. Regnault bezeichnete das Radikal $C_4H_6(C_2H_3)$ als Aldehyden, und das Aethylenchlorid würde nach dieser Auffassung dasselbe Radikal in Verbindung mit Chlor und Chlorwasserstoff enthalten, $C_4H_6Cl_2 + 2HCl$ $(C_2H_3Cl + HCl)$, was etwas ganz anderes bedeutete als Dumas' Vorstellung von dem Vorhandensein des ölbildenden Gases als Radikal desselben. Berzelius findet es klar, daß hier dasselbe Radikal wie in der Essigsäure vorhanden sein müsse, weshalb er auch die neuen Halogenverbindungen Essigchlorür, Essigbromür u. s. w. nennt. Das Radikal selbst $C_4H_6(C_2H_3)$ wurde auch später als Acetyl bezeichnet und fand sein Analogon im Formyl, C_2H_2 $(= 2CH)$, das als Radikal in der Ameisensäure angenommen wurde, und in dem Chloroform, das von Liebig entdeckt und von ihm selbst und Dumas näher untersucht worden war.

Fernerhin galt der Streit eigentlich nur der Frage, ob der Aether ein Hydrat oder ein Oxyd sei, und in dieser Hinsicht befestigten sich die Ansichten mehr und mehr zu Gunsten der Berzelius-Liebigschen Auffassung, also zu Gunsten der Aethyltheorie. Nur Dumas,

[1]) Jahresbericht 1835, S. 381.

der nicht alle organischen Sauerstoffverbindungen als Oxyde im gewöhnlichen Sinn betrachten wollte, verharrte am längsten auf der Aetherintheorie, ohne ihr jedoch Gültigkeit außerhalb der Gruppe von Stoffen, auf die sie sich zunächst bezog, zu geben. „Diejenigen," sagt er, „welche alles auf die Theorie der Oxyde beziehen wollen, oder die, welche überall hydratische Kohlenwasserstoffe zu sehen glauben, verfallen in den nämlichen Irrtum, wie derjenige, welcher fortführe, hartnäckig Sauerstoff im Ammoniak oder Wasserstoff im Kalium zu suchen. Die Chemiker werden endlich sich überzeugen, daß es auch in der organischen Chemie, gerade wie in der Mineralchemie, Oxyde und Wasserstoffverbindungen gibt . . . und daß jede Gruppe ihre besondere Theorie erfordert. Wollte man zum Beispiel alle Tatsachen der organischen Chemie so erklären, daß man annähme, die organischen Substanzen wären alle nach den Gesetzen gebildet, welche uns die Aethertheorie lehrt, so würde man wahrscheinlich irren. Dasselbe fände ohne Zweifel statt, wenn man nach dem Beispiele von Berzelius annehmen wollte, daß in allen organischen, sauerstoffhaltigen Körpern der Sauerstoff stets nur als negatives oxydierendes Element, niemals aber als Wasser vorhanden sei" [1]).

Gegen die Aetherintheorie war u. a. von Berzelius und Liebig hervorgehoben worden, daß weder das ölbildende Gas selbst noch sein Hydrat basische Reaktion zeige, obgleich Dumas eine solche sowohl bei dem Kohlenwasserstoff als bei dem Ammoniak voraussetzte. Er entgegnet dieser Einwendung, indem er auf die neutralen Eigenschaften der zusammengesetzten Aether hinweist. Auf dieselbe Weise wie Ammoniak sich mit Säuren zu neutralen Salzen verbindet, ergibt der Kohlenwasserstoff C_4H_8 mit Säuren vollkommen neutrale Aether. Nach seiner Ansicht ist dieser Umstand das sicherste Kennzeichen der basischen Natur des Kohlenwasserstoffes. Indem er seine Theorie verteidigt, sucht er jedoch hervorzuheben, daß er und Boullay die ersten seien, die den Gedanken ausgesprochen haben, daß der Aether die Basis der zusammengesetzten Aether sei, und daß sie nur einen Schritt weiter getan hätten, als sie sich den Aether selbst aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt dachten. Eben die Unrichtigkeit dieser Ansicht hatten aber Berzelius und Liebig zeigen wollen — und dies aus guten Gründen. Bezüglich des Versuches Dumas', die Aethyltheorie nur als eine Umformulierung seiner eigenen

[1]) Dumas, Handbuch der angew. Chemie. Aus dem Französischen übersetzt von Engelhardt, Bd. V, S. 105.

Idee darzustellen, sagt Berzelius[1]): „So dürfte dies mehr als ein Manöver zu betrachten sein, den Uebergang von der einen eigenen Hypothese zu der anderen vorzubereiten, denn als ein Versuch, sich mit einem so offenbar fremden Federchen zu schmücken, welches unter seinen übrigen wissenschaftlichen Zierden wirklich nicht bemerkt werden würde“ [2]).

Im Jahre 1836 machte Liebig ein Ende mit der sogenannten Aetherintheorie oder vielmehr mit der Form, in der sie von Dumas entwickelt und verteidigt wurde. Im Anschluß an einige Untersuchungen über Stearin, die von Liebig gemeinsam mit Pelouze veröffentlicht worden waren, wobei auch das Aethal berührt wurde[3]), äußert jener sich über die Meinungsdifferenz mit Dumas[4]). In der Einleitung äußert er: „Wenn man zwei Ansichten hat, nach welchen man eine gewisse Reihe von chemischen Verbindungen in einen bestimmten Zusammenhang bringen kann, so ist dies unter allen Umständen als ein Vorteil für die Wissenschaft zu betrachten. Die natürliche Folge davon ist, daß man Tatsachen aufsucht, um die eine oder andere zu stützen, und dies kann nur zu wichtigen und interessanten Entdeckungen führen. Diese Tatsachen dürfen den gewöhnlichen Gesetzen nicht widersprechen, sie müssen etwas mehr als Analogien sein, wenn sie Beweiskraft haben sollen. — Für die beste Ansicht müssen wir ohnstreitig diejenige halten, welche eine Reihe von Veränderungen auf die ungezwungenste und natürlichste Weise erklärt, und gerade diesen Vorzug hat die Theorie, welche den Aether als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals betrachtet, sie hat nicht die entfernteste hypothetische Grundlage, sondern ist der bloße Ausdruck, wenn man will die Uebersetzung in Worten, von Vorgängen

---

[1]) Jahresbericht 1837, S. 249.

[2]) In einem Briefe an Liebig äußert er sich hierüber auf folgende Weise: „Es will mir sehr wahrscheinlich vorkommen, daß Dumas, nach seiner Abhandlung über Methylverbindungen zu urteilen, ganz fertig ist, zu der Ansicht überzugehen, daß der Aether ein Oxyd ist, und daß es eigentlich davon herrührt, daß er auf eine so wenig zu billigende Weise, so oft er nur dazu Gelegenheit findet, immer wiederholt, daß er und Boullay Urheber dieser Ansicht sind, was doch eine offenbare Unwahrheit ist.“ (Brief vom 3. Jan. 1837. Carrière, loc. cit. S. 120.)

[3]) Dumas und Peligot hatten für das Aethal die Formel $C_{32}H_{68}O_2$ aufgestellt und betrachteten diese Verbindung als das Hydrat eines Radikals $C_{32}H_{64}$, Cetan, dem Aethylen (Aetherin) C_4H_8 entsprechend, während Liebig sie als das Hydrat eines Oxyds $C_{32}H_{66}O$ ansah.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 270 (1836).

und Veränderungen, von denen sich nicht ein einzelner, sondern zahllose Beweise in der anorganischen Chemie finden. Man hat diese Ansicht in Frankreich ungeprüft verworfen, man kann sagen, man hat sich nicht die Mühe genommen, sie genau kennen zu lernen, und die Verteidigung einer Hypothese, die man früher angenommen hatte und die man ihr nun entgegensetzt, hat sich ein berühmter Chemiker zur persönlichen Aufgabe genommen, zu einer Aufgabe, deren Lösung er mit seinem wohlerworbenen Ruhme verknüpft." Liebig stellt dann alle die Gründe zusammen, die für und gegen die Auffassung des ölbildenden Gases als die Basis der Aetherverbindungen angeführt werden können; weiter die Gründe, die dagegen reden, daß der Aether ein Hydrat, und diejenigen, nach welchen er ein Oxyd mit Baseneigenschaften sei. Er findet die Gründe für die Aethyltheorie entscheidend und zeigt mit ironischer Schärfe, wie die Substitutionsregeln von Dumas gegen seine Theorie betreffs der Zusammensetzung des Aethers und des Alkohols streiten.

Im folgenden Jahre kommt Liebig nochmals in einer Abhandlung „Ueber die Aethertheorie" [1]) auf diese Frage zurück, die zunächst von den neuen Untersuchungen Zeises über das von ihm entdeckte organische Platinsalz veranlaßt war, welches dieser fortwährend als eine Zusammensetzung von Platinchlorür und Aetherin auffaßte, indem er gleichzeitig eine Lanze für Dumas' Auffassung über den Aether und seine Derivate brach. Liebig, dem die Existenz des Zeiseschen Salzes eine unbequeme Erscheinung war, suchte seine Erklärung über die Entstehung und Zusammensetzung desselben zu widerlegen [2]) und betrachtete dann die Aetherintheorie aus allgemeinen, mehr prinzipiellen Gesichtspunkten, indem er zeigte, wie ein Vergleichen des ölbildenden Gases und der Aetherarten mit Ammoniak und dessen Verbindungen völlig unberechtigt sei, da der Kohlenwasserstoff nicht basische Natur besitze und weiter, wie diese Annahme für die organische Chemie ein großes Unglück gewesen sei, besonders da sie geeignet war, den Umstand zu verhehlen, daß die organischen Sauerstoffverbindungen Oxyde zusammengesetzter Radikale sind. Er suchte eine psychologische Erklärung des eigensinnigen Festhaltens Dumas' an dem ölbildenden Gase als basischem Bestandteil in den Aetherverbindungen zu finden

[1]) Ann. Chem. Pharm. **23**, 12.

[2]) Liebig betrachtete nun die Wasserstoffbestimmung als nicht genau und findet, daß die Bruttoformel des Salzes $C_4H_6Cl_4Pt_2$ ($= C_4H_6Cl_2 + Pt_2Cl_2$) anstatt $C_4H_8Cl_4Pt_2$ ($= C_4H_8 + 2PtCl_2$), wie Zeise angegeben hatte, ist. Spätere Untersuchungen haben die Richtigkeit der letztgenannten Formel bestätigt.

namentlich in dem Umstande, daß dies nicht auf einer wirklichen Ueberzeugung beruhe, sondern von Rücksichten auf Gay-Lussac und Furcht mit einer von ihm herrührenden Vorstellung zu brechen abhänge. „Die Unwahrheit der Aetherintheorie ist bewiesen," sagt er, „und es kann durchaus nicht gleichgültig sein, ob wir einer Fiktion oder wohlbegründeten Erfahrung den Vorzug geben. Es ist aller Vernunft entgegen, Wasser und ölbildendes Gas oder Aetherin in dem Aether anzunehmen, wenn die Existenz des einen oder anderen sich durch keine einzige Tatsache nachweisen oder begründen läßt. Wir streiten nicht um Erklärungen, sondern um Grundsätze —." Er schreibt nun an Berzelius[1]): „Ihre Ansicht über die Natur des Aethers, deren Verteidigung ich in den letzten Jahren zu meiner Aufgabe machte, hat jetzt, wie ich glaube, keine Gegner mehr, der letzte Schlag hat Herrn Zeise getroffen. — Was ich gegen ihn sagte, war weniger für ihn als für andere gesprochen." Berzelius billigte nicht diesen seines Erachtens unberechtigten Angriff an Zeise, sondern bedauerte im Gegenteil sehr Liebigs Auftreten. „Obgleich er," schreibt er, „und ich dieselbe Ansicht über die Zusammensetzung des Aethers haben, so bin ich doch des ewigen Predigens mit Worten zu Gunsten dieser Ansicht ganz überdrüssig. Liebig vergißt ganz und gar, daß das, was taugt, sich selbst verteidigt" [2]).

Die Polemik zwischen Dumas und Liebig hatte, und nicht weniger seitens des letzteren, einen persönlichen und hitzigen Charakter erhalten, so daß es den Unbeteiligten scheinen könnte, als läge Intoleranz oder persönliche Feindschaft hinter dem Streite, den die beiden hervorragendsten Repräsentanten der organischen chemischen Forschung miteinander führten. Dies war jedoch nicht der Fall. Im Jahre 1837 besuchte Liebig Paris. „Ich ging," schreibt er, „sogleich zu Dumas und erklärte ihm, daß ich käme, unsere Streitigkeiten abzumachen und zu beenden. Er kam mir auf dieselbe Art entgegen, und einige Diskussionen über die streitigen Punkte reichten hin, um unsere Meinungen auszugleichen. Er hält die von mir verteidigte Ansicht über den Aether nun für die richtigere und hat seine Elaylgastheorie verlassen. Wir haben uns vereinigt, ein Werk über die organische Chemie herauszugeben, worin alle Tatsachen, die man bis jetzt gefunden hat, niedergelegt und erweitert werden sollen" [3]). In einem von ihnen

[1]) Brief vom 31. Dez. 1837. Loc. cit. S. 140.

[2]) Brief an Wöhler vom 26. Sept. 1837. Loc. cit. I, S. 699.

[3]) Brief vom 23. Nov. 1837. Liebigs und Wöhlers Briefwechsel I, S. 113. Siehe auch Brief an Berzelius vom 26. Nov. 1837.

gemeinschaftlich veröffentlichten programmartigen Aufsatze über den jetzigen Zustand der organischen Chemie, der den 23. Oktober desselben Jahres in den „Comptes rendus“ [1]) publiziert wurde, entwickelten sie diesen Plan näher. Alle organische Verbindungen, die noch nicht analysiert waren, sollten einer genauen Analyse unterworfen und ihre innere Zusammensetzung im Lichte der Radikaltheorie festgestellt werden. Sie sprechen es als ihre Ueberzeugung aus, daß das ganze Geheimnis der organischen Chemie in den zusammengesetzten Radikalen liege.

„Diese sind,“ so heißt es in der Abhandlung, „die eigentlichen Elemente, mit denen die organische Chemie operiert, nicht die entfernteren einfachen Bestandteile, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die erst zum Vorschein kommen, nachdem jede Spur des organischen Ursprungs verschwunden ist.“ In der unorganischen Chemie sind alle Radikale einfach, in der organischen sind alle Elemente zusammengesetzt, darin besteht der ganze Unterschied; die Verbindungs- und Reaktionsgesetze sind in beiden dieselben.“ Die organische Chemie bietet also Radikale dar, von denen einige die Rolle der Metalle, andere die des Sauerstoffs, Schwefels und Chlors spielen. Diese Radikale können sich unter sich, sowie auch mit einfachen Körpern verbinden und veranlassen dadurch nach den einfachsten Gesetzen der unorganischen Natur die Entstehung aller organischen Körper.“

„Diese Radikale zu entdecken, zu studieren und ihre Eigenschaften zu bestimmen, ist seit 10 Jahren ein täglicher Gegenstand meiner und Liebigs Forschungen gewesen. Zuweilen schienen unsere Ansichten auseinander zu gehen, da haben wir uns beide von der Hitze des Streites fortziehen lassen und Diskussionen sind hervorgerufen, deren Heftigkeit wir bedauern. Wer kann aber übrigens den Nutzen, ja die Notwendigkeit solcher Diskussionen bestreiten? Wer kann es sagen, wie viele schöne Versuche sie erzeugt haben und noch veranlassen können? Solche Streite folgen jeder sich in Entwicklung befindlichen Wissenschaft.“

Um ihren großen Plan durchzuführen, wollten sie alle Kräfte um sich sammeln. Dumas bürgte für Frankreich, Liebig für Nordeuropa, und die British Association hatte ihre Hilfe versprochen. Berzelius wurde nicht in Betracht gezogen.

Dieser bereitete auch der Koalition einen kühl-ironischen Empfang. In seinem Jahresberichte äußert er u. a.: „Diese geistreiche Erklärung von Dumas hat gewiß einen jeden Freund der Wissenschaft erfreut,

[1]) Bd. V, S. 567.

wenn auch einer oder der andere sich, gleich mir, über den Ausdruck verwundert haben wird, daß Dumas bereits 10 Jahre täglich gearbeitet habe, um eine Ansicht zu befestigen, die er noch bis im vorigen Jahre in scharfem Streiten mit Liebig bestritten hat, selbst für das einfachste von allen (organischen) Oxyden, dessen Natur und Eigenschaften den Schlüssel für diese Ansicht besser, als die irgend eines anderen gibt, nämlich das Aethyloxyd. Ohne Zweifel macht es Dumas' Beurteilungskraft viele Ehre, in dem Streit mit Liebig seinem Gegner die Siegespalme überlassen zu haben, und würde ihm zu noch größerer Ehre gereicht haben ohne diesen Versuch zu einem Anachronismus, der leicht eine weniger gute Auslegung veranlassen könnte.

Eine Vereinigung zu einer gemeinschaftlichen großen Arbeit von den zwei ersten Namen in diesem Zweige der Chemie dürfte den Gelehrten in dieser Wissenschaft große Hoffnungen geben. Ich teile sie nur mit Ungewißheit. Für eine solche Verbindung gilt, was man von ähnlichen Verbindungen im bürgerlichen Leben erfahren hat; in den Wissenschaften erregt sie noch größere Besorgnis von geteilten Ansichten. Die Vereinigungen glücken für die Ausführung einer gemeinschaftlichen Forschung über einen gewissen Gegenstand, in dem der eine dem anderen hilfreiche Hand leistet und täglich die Ideen wechselseitig ausgetauscht werden, aber für ein großes Feld der Wissenschaft, wo Tausende von streitigen Gesichtspunkten sich darbieten und die Interessenten getrennt voneinander leben und selbst ein gewissermaßen getrenntes Publikum haben, sind die Schwierigkeiten für die Dauer noch größer. Der Gelehrte hat gewöhnlich nicht bloß die Wahrheit zum Zwecke seiner Forschung; die Ehre, welche ihre Erforschung mit sich bringt, statt eine ungesuchte Belohnung zu sein, wird bei vielen ein Nebenzweck, der ebenfalls gesucht wird; bei manchem ist er vielleicht der Hauptzweck."

Der Stachel dieser Reflexion war offenbar gegen Dumas gerichtet. An Liebig schreibt er[1]): „Ihre Aussöhnung mit Dumas hat mir Freude gemacht; denn die Meister in der Wissenschaft müssen Freunde sein. Was die Umkehrung (Dumas') betrifft, so habe ich darüber gelacht. — — Die gemeinschaftliche Arbeit zwischen Ihnen und Dumas rate ich ab, denn sie würde den neuen Frieden bald vernichten."

Berzelius' Besorgnisse waren in der Tat völlig gegründet.

[1]) Brief vom 19. Dez. 1837. Loc. cit. S. 142.

Irgend eine tiefere Spur hat dieses mit so großem Aplomb gestartete Unternehmen in der Geschichte unserer Wissenschaft nicht hinterlassen. Vom Anfang des Jahres 1838 trat Dumas als Mitherausgeber von Liebigs „Annalen“ auf, aber schon einige Monate später fühlte sich dieser von dem Verhältnis geplagt. Im Frühling 1838 war der vorausgesehene Bruch in der Gesellschaft eingetreten und Liebig bedauert „das unglückliche Programm vom Oktober des Jahres 1837“. Ein französischer Kollege schreibt ihm infolge davon[1]): „Maintenant mon cher Liebig je vous félicite d'être sortie de la galère, ou vous étiez entré. — — Vos deux caractères étaient trop opposés, une grande loyauté, une grande franchise ne peuvent aller de bon accord avec une fine finesse.“

Liebig und Dumas veröffentlichten gemeinschaftlich eine Abhandlung, nämlich über die Konstitution einiger vegetabilischen Säuren, wie Zitronensäure u. a., die zu den mehrbasischen Säuren gehören und die von ihnen als „Wasserstoffsäuren“ aufgefaßt wurden. Ein Bericht über die hier ausgesprochenen wichtigen Ansichten, die übrigens hauptsächlich von Liebig herrührten, fällt außerhalb des Rahmens dieser Darstellung, weshalb auch nur hervorgehoben sei, daß sie seitens Berzelius eine scharfe Kritik erfuhren, da sie mit seiner Anschauungsweise unvereinbar waren, eine Kritik, die durch einen Brief von Berzelius an Pelouze der französischen Akademie der Wissenschaften mitgeteilt wurde, und die das gespannte Verhältnis zwischen jenem und Dumas noch verstärkte, die aber zugleich Liebig in eine peinliche Stellung brachte, indem der Angriff gegen Dumas gerichtet war, während die kritisierten Ansichten von Liebig herrührten. Dieser geriet dadurch in eine Polemik mit Berzelius[2]).

Inzwischen wurde Berzelius durch diese Abhandlung veranlaßt, sich über die Frage von der Zusammensetzung der organischen Verbindungen ausführlicher zu äußern[3]), indem er die Auffassung über die

[1]) Siehe Brief an Berzelius vom 28. Juni 1838. Loc. cit. S. 171. Nach Wöhlers Brief an Berzelius vom 14. Okt. 1838 war der Brief von Gay-Lussac. Loc. cit. II, S. 61.

[2]) Ein Bericht über die Kämpfe, wissenschaftlicher und persönlicher Art, die durch die Abhandlung Dumas' und Liebigs hervorgerufen wurden, und in welche außer ihnen und Berzelius auch Pelouze und Peligot hereingezogen wurden, wird in einer Fußnote in Berzelius' und Wöhlers „Briefwechsel“ gegeben, II, S. 19.

[3]) Verhandl. d. Schw. Akad. d. Wissensch. 1838, S. 77; Jahresbericht 1839 (19), S. 343. — „Ueber einige Fragen des Tages in der organischen Chemie.“ Ann. Chem. Pharm. **31**, 1.

Identität der Gesetze kräftig verteidigt, nach welchen sowohl die organische als die anorganische Zusammensetzung gebildet wird. Die Existenz zusammengesetzter Radikale in den organischen Verbindungen könne nicht bezweifelt werden. Man müsse sie mehr als bis dahin beachten und die Gegenstände der organischen Chemie mit denjenigen der anorganischen Chemie mehr analog ordnen: „Jedes andere Verfahren würde der Phantasie freien Spielraum schaffen und infolge ihrer individuellen Mannigfaltigkeit das Erbauen unzähliger vergänglicher Luftschlösser veranlassen." Diese Radikale können sowohl binär als ternär sein. Jene bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff, diese müssen aus einem elektropositiveren und einem elektronegativeren Bestandteile zusammengesetzt sein, z. B. aus Kohlenstickstoff und Wasserstoff oder Kohlenstickstoff und Kohlenwasserstoff. Anstatt des Stickstoffes könne Arsen vorkommen. Der Sauerstoff dagegen, und auch wahrscheinlich der Schwefel, könne nicht als Bestandteil in einem Radikale erscheinen. Alle organischen Sauerstoffverbindungen seien Oxyde von binären oder ternären Radikalen, wobei ein Teil des Sauerstoffs natürlich auch als Wasser oder in einer anderen Verbindungsform vorhanden sein könne. Berzelius findet es wahrscheinlich, daß nicht mehr als höchstens 7 Sauerstoffatome in einem organischen Oxyde vorhanden sein können, d. h. in Verbindung mit dem organischen Radikale. Man hat, hebt Berzelius hervor, gegen diese Ansicht eingewendet, daß die organischen Radikale nicht isoliert dargestellt werden können [1]). „Dies ist wahr," sagt er, „aber es würde eine Advokatur sein, wenn man dies gegen die Ansicht anführen wollte. Wir haben noch niemals das Fluor außer Verbindungszustand gesehen, und wir zweifeln dennoch nicht an seiner Existenz, denn wir führen es aus einer Verbindung über in die andere. Dasselbe machen wir mit Aethyl, Methyl, Benzoyl, Acetyl, Formyl, welche bald mit dem Sauerstoff, bald mit Schwefel, bald mit den Salzbildnern verbunden erhalten werden, und welche sich unter angemessenen Umständen aus einer von diesen Verbindungen in die andere derselben überführen lassen. Beweist dies nicht genug? — — Die Ursache, weshalb wir die Radikale der organischen Oxyde nicht im isolierten Zustande darstellen können, liegt nicht darin, daß sie nicht existieren können, sondern darin, daß die Auswege, welche uns gegenwärtig zu Gebote stehen, das Verwandtschaftsspiel zwischen den

[1]) Als ein in freier Form existierendes Radikal betrachtete Berzelius das Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$.

Elementen dieser Radikale in Wirksamkeit setzen; das organische Oxyd wird dabei metamorphosiert, es werden andere Oxyde von zusammengesetzten und einfachen Radikalen hervorgebracht, die stärkere Verwandtschaften ausüben. Der Zufall wird uns schon einmal Auswege in die Hände führen, manche zusammengesetzte Radikale zu reduzieren und zu isolieren." Der Radikalbegriff Berzelius' war folglich einigermaßen verändert worden. Die Radikale waren nicht nur scheinbare Elementnachahmer, sondern wirkliche Bestandteile in den Verbindungen, die ebensogut wie die Elemente in freier Form existieren konnten. Er stellt nun eine vollständige Systematik der organischen Verbindungen auf, auf der Radikaltheorie gegründet und in nächster Uebereinstimmung mit derjenigen, der er in der anorganischen Chemie gefolgt war. Die Radikale treten hier anstatt der Elemente in den anorganischen Verbindungen auf.

Diese von Berzelius ausgesprochenen Ansichten, insofern als sie sich auf die Frage von den Radikalen bezogen, stimmten wesentlich mit denjenigen überein, die Liebig zwei Jahre vorher in dem mit meisterhafter Klarheit und Sicherheit geschriebenen Artikel [1]) geäußert hatte, in welchem er den theoretischen Spekulationen Laurents über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen eine kritische Prüfung widmete. Er sagt da u. a.: „Indem wir den (organischen) Körper gewissen Veränderungen unterwerfen, welche ähnlich sind den Veränderungen, die ein anorganischer Körper analoger Art unter denselben Umständen erleidet, so schließen wir aus der Aehnlichkeit in dem Verhalten beider auf eine Aehnlichkeit in ihrer Konstitution. Wir vergleichen also die Verbindungen, welche ein organischer Körper bildet, wenn sie Eigenschaften von bekannten besitzen, mit der Zusammensetzung und dem Verhalten dieser bekannten. Auf diese Weise ist man nun auf gewisse Zusammensetzungen geführt worden, die sich in einer Reihe von Verbindungen nicht ändern, auf zusammengesetzte Körper, welche durch einfache vertreten werden können, in deren Verbindungen mit einem einfachen Körper der letztere durch andere einfache ersetzt und vertreten werden kann; auf Körper also, die in ihren Verbindungen die Stelle von einfachen Körpern annehmen, die Rolle von Elementen spielen. Auf diese Weise ist die Idee von zusammengesetzten Radikalen entstanden."

„Wir nennen also Cyan ein Radikal, weil es 1. der nicht wechselnde Bestandteil in einer Reihe von Verbindungen ist, weil es 2. sich in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **25**, 1 [1837].

dieser ersetzen läßt durch andere einfache Körper, weil 3. sich in seinen Verbindungen mit einem einfachen Körper dieser letztere ausscheiden und vertreten läßt durch Aequivalente von anderen einfachen Körpern. Von diesen drei Hauptbedingungen zur Charakteristik eines zusammengesetzten Radikals müssen zum wenigsten zwei stets erfüllt werden, wenn wir es in der Tat als ein Radikal betrachten sollen." „Wir erschließen die zusammengesetzten Radikale aus der Natur und dem Verhalten ihrer Verbindungen, und wenn uns auch ihre Kenntnis im isolierten Zustande nicht gleichgültig sein darf, so ist sie uns zum wenigsten nicht notwendig. Der Kalk ist für uns ein Metalloxyd, obwohl noch niemand das Calcium gesehen hat. Er ist ein Oxyd, nicht weil er durch Verbindung des Calciums mit Sauerstoff erhalten wird, sondern weil sich der Sauerstoff darin ausscheiden, ersetzen, vertreten läßt durch andere Elemente. Er ist ein Oxyd und eine Base, weil er sich verhält wie andere Metalloxyde, über deren Konstitution wir nicht zweifelhaft sind. Auf diese Weise verhält es sich mit den Radikalen des Aethers und des Holzgeistes. Die organischen Radikale existieren für uns demnach in den meisten Fällen nur in unserer Vorstellung, über ihr wirkliches Bestehen ist man aber ebensowenig zweifelhaft, wie über das der Salpetersäure, obwohl uns dieser Körper ebenso unbekannt ist wie das Aethyl." Als Liebig dies im Jahre 1837 schrieb, war er sicherlich von der Ansicht beseelt, daß die Radikale fester zusammengeschlossene Atomgruppen seien, die wirkliche Bestandteile in den Verbindungen bildeten, und seine hier ausgesprochenen Worte müssen als die typischste Formulierung der Anschauungsweise betrachtet werden, die ihren Ausdruck in der Radikaltheorie fand, wie diese in den Dreißigerjahren hervortrat und herrschend wurde — d. h. „die ältere Radikaltheorie."

Liebig brachte im Jahre 1839 die alte Streitfrage — Aetherin oder Aethyl — nochmals zur Sprache [1]), doch nicht um einen neuen Feldzug zu eröffnen, sondern im Gegenteil, um eine Auffassung geltend zu machen, durch welche die strittigen Ansichten über die Zusammensetzung der hierher gehörenden nahe verwandten Verbindungen vereinigt werden konnten.

Die schon erwähnten Untersuchungen von Regnault bildeten den Ausgangspunkt, die zur Annahme eines Radikals C_4H_6, Acetyl, geführt hatten. Die Aetherintheorie hatte ihre anorganische Analogie in der Ansicht über die Konstitution der Ammoniakverbindungen, die

[1]) Ann. Chem. Pharm. **30**, 138 [1839].

allgemein in Frankreich angenommen wurde, und nach welcher Ammoniak als solches in ihnen vorhanden wäre. Die Aethyltheorie dagegen fand ihre Uebereinstimmung in der von Berzelius sowie in Deutschland und England angenommenen Ammoniumtheorie.

Liebig hebt nun hervor, daß sowohl in Ammoniak als in Ammonium das Amid N_2H_4 (= $2NH_2$) als unveränderliches Radikal eingeht und daß damit analog die Elemente des Radikals Acetyl, C_4H_6, sowohl in Aetherin als in Aethyl vorhanden sind, weshalb man dieses Radikal für die Formulierung der Zusammensetzung der Aetherverbindungen zu Grunde legen könnte. Wird C_4H_6 mit Ac und N_2H_4 mit Ad bezeichnet, so erhält man folgende parallele Reihe:

$Ac = C_4H_6$	= Acetyl	$Ad = N_2H_4$	= Amid
AcH_2	= ölbildendes Gas	AdH_2	= Ammoniak
AcH_4	= Aethyl	AdH_4	= Ammonium
AcH_4O	= Aether	AdH_4O	= Ammoniumoxyd
AcH_4Cl_2	= Aethylchlorür	AdH_4Cl_2	= Salmiak
AcH_4O + 1 at. Säure	= Sauerstoffäther	AdH_4O + 1 at. Säure	= Ammoniumoxydsalze
$AcH_4O + H_2O$	= Alkohol	$AdH_4O + H_2O$	= Ammoniumhydroxyd
$AcH_4S + H_2S$	= Merkaptan	$AdH_4S + H_2S$	= Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium

Ein Vorteil von dieser Formulierung der Zusammensetzung der Aetherverbindungen war auch der Umstand, daß diese ein mit Aldehyd ($AcO + H_2O$), Essigsäure ($AcO + O_2$) und anderen einfacheren organischen Verbindungen gemeinsames Radikal erhielten. In Uebereinstimmung mit dieser Betrachtungsweise konnte Formyl, C_2H_2 (= 2 CH), nicht nur als das Radikal der Ameisensäure und des Chloroforms u. a., sondern auch als dasjenige der Methylverbindungen betrachtet werden.

Daß Liebig durch diese Darstellung der Aetherverbindungen, als das Radikal Acetyl enthaltend, die Aethyltheorie verlassen hätte, kann man nicht mit Recht behaupten, wenn er auch nun der Meinungsverschiedenheit mit Dumas nicht mehr dieselbe prinzipielle Bedeutung zuerkennen wollte, wie er es früher getan hatte. „Beide früher entgegengesetzte Ansichten," sagt er, „haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage, und jede weitere Frage über die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Theorie ist damit von selbst beendigt." Einigermaßen war Liebig sichtlich von der für die Radikaltheorie so sehr charakteristischen Auffassung abgefallen, die er in der oben erwähnten, zwei Jahre vorher veröffentlichten Abhandlung auseinandergesetzt hatte. Die Ansichten Berzelius' hatten sich in entgegengesetzter Richtung entwickelt. Vor

seinem inneren Blick hatten die Radikale eine immer festere Gestalt angenommen.

Irgend eine weitere Bedeutung für die Erklärung der hergehörigen Fragen hatten die erwähnten Ideen Liebigs bezüglich der alten Streitfrage nicht. Sie wurden auch von Berzelius mit Stillschweigen empfangen. Er schreibt an Wöhler hierüber[1]: „Ueber Liebigs Erklärung von Elayl = C_4H_6 + 2H sage ich gar nichts. Liebig ist ein großes Genie, das herumfliegt wie ein Schmetterling, ohne Leitfaden, er schafft Systeme nach seiner Phantasie, fühlt sich aber unglücklich, wenn sie dann später nicht mit Akklamation angenommen werden." Aethyl (C_4H_{10} oder C_2H_5), Methyl (C_2H_6 oder CH_3), Acetyl (C_4H_6 oder C_2H_3) und Formyl (C_2H_2 oder CH) blieben fortwährend die Radikale, die bei der Erklärung der Zusammensetzung der Verbindungen angewendet wurden, die im genetischen Verhältnisse zu Alkohol und Holzgeist standen, und die das am besten untersuchte Gebiet in der organischen Chemie bildeten. Im Jahre 1839 entdeckte Cahours[2]) das Fuselöl, eine Verbindung, die mit Methylalkohol und gewöhnlichem Alkohol (wie mit Aethal) vollständig analog war, das er als Amylenhydrat, $C_{10}H_{20}$ + $2H_2O$, bezeichnete, in dem Berzelius aber das Radikal Amyl, $C_{10}H_{22}$, annahm, Methyl und Aethyl entsprechend.

Die Frage von den organischen Radikalen, die während bald zehn Jahren die Streitfrage gewesen war, wurde nunmehr etwas in den Hintergrund geschoben. Die Untersuchungen über die Substitutionsvorgänge, welche aus den französischen Laboratorien ausgingen, bildeten den Grund neuer Hypothesen und Theorien, die immer mehr die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zogen. Die Radikaltheorie hatte vorzugsweise auf die elektrochemisch-dualistische Anschauungsweise gebaut. Die Substitutionstheorie und ihre Konsequenzen, wie die Erhaltung des Typus auch bei der Substitution von Wasserstoff mit Halogenen, war nun wieder mit dieser Anschauungsweise unvereinbar. Diese führte zu einer Auffassung über die Verbindungen als einheitliche, unitäre Zusammensetzungen, in denen ein Abscheiden von zwei verschiedenen Bestandteilen ganz beliebig der Wirklichkeit nicht entsprechend war. Der Radikalbegriff fing nun wieder an zu wackeln. Zwischen Berzelius einerseits und Dumas und Laurent anderseits wurde während der Jahre um 1840 ein heißer Kampf ausgefochten, auf dessen Ausgang in der Tat das Sein oder das Nichtsein der ein-

[1]) Brief vom 21. Jan. 1840. Loc. cit. II, 159.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **30**, 288.

gebürgerten dualistisch-chemischen Auffassung beruhte, und davon abhängend in gewisser Hinsicht die Befreiung der organischen Chemie von der festen Umarmung der anorganischen. Obgleich mehrere Fehlhiebe von der französischen Schule gemacht und ungeprüfte Waffen in den Streit geführt wurden, trug sie jedoch den Sieg davon. Liebig nahm in diesem Streit eine etwas vermittelnde Stellung ein. Er war gegen die Widersprüche und die Unmöglichkeiten nicht blind, in die sich Berzelius allmählich verwickelte, wie auch nicht gegen die Uebertreibungen und die losen Spekulationen, welcher sich Dumas und seine Schule schuldig machten, und mit Freude begrüßte Berzelius Liebigs Angriffe auf die französische Schule und seinen Spott über „das ewige Lied von den Substitutionen".

Während dieses Streites, Ende der Dreißigerjahre, trat Bunsen mit seinen bemerkenswerten Untersuchungen über die Arsenmethylverbindungen (Alkarsin u. a.) hervor, die aus dem Gesichtspunkte der Radikaltheorie die größte Aufmerksamkeit verdienten, weil diese Körper ungezwungen als einfache Derivate von einem Radikale $C_1H_{12}As_2$ erschienen, und es gelang Bunsen später dieses Radikal, das Berzelius Kakodyl nannte, in freiem Zustande darzustellen. Berzelius sagt von diesen Untersuchungen:

„Schwerlich gibt es einen handgreiflicheren Beweis für die Richtigkeit der Ansichten, zufolge welcher die organischen Zusammensetzungsarten als Verbindungen zusammengesetzter Radikale mit einfachen elektronegativen Körpern betrachtet werden, denn ein so durch alle Einzelheiten durchführbares Beispiel von einem zusammengesetzten Radikal haben wir bis jetzt nicht gehabt, wenn nicht das Cyan, welches jedoch, in seiner Eigenschaft als Salzbildner, eine andere Art von organischen Radikalen darstellt" [1]).

An Wöhler schreibt er, nachdem er über die Darstellung des freien Kakodyls Nachricht erhalten hatte: „Das ist ein Currus triumphalis, der Dumas' wacklige theoretische Barrikaden überfährt und zerbricht" [2]). In der Tat waren diese Untersuchungen Bunsens, die in den Vierzigerjahren fortgesetzt wurden, der Radikaltheorie eine willkommene Stütze in dieser für die organische Chemie so sehr revolutionären Zeit, und das Radikal mit dem häßlichen Namen trug auch sehr dazu bei, diese Theorie in eine Zeit hinüberzuführen, in welcher sie, wenn auch mit veränderter Bedeutung, ein wesentliches Hilfs-

[1]) Jahresbericht 1840 (20), S. 536.
[2]) Brief vom 29. Jan. 1841. Loc. cit. II, 290.

mittel der Auffassung und Veranschaulichung der inneren Zusammensetzung von organischen Verbindungen wurde. Die Bedeutung aber von wirklichen Elementen der organischen Natur, von Atomgruppen, die von besonderen stärkeren Kräften zusammengehalten wären, erhielten die Radikale nicht wieder; ebensowenig wie die Radikaltheorie selbst sich nunmehr geeignet zeigte, eine allgemein erklärende Theorie für die innere Zusammensetzung der organischen Verbindungen auszumachen. Auch beim Festhalten an den Radikalen muß man, wie Liebig es vorausgesagt hatte, in der organischen Chemie zu einem Punkte kommen, „über welchen hinaus man sich bald nach anderen theoretischen Erklärungen umsehen muß". Zu diesem Punkte war man nun gekommen.

Berzelius, Liebig und Dumas, so verschieden sie auch im wissenschaftlichen Charakter und in der Begabung waren, bildeten die leitenden Persönlichkeiten, um welche sich die anderen Jünger der chemischen Forschung zu dieser Zeit, zum Teil in verschiedenen Lagern, versammelten. Betreffs der wichtigen Fragen, auf welche sich die oben erwähnte Darstellung bezieht, einigten sich zwar die zwei Erstgenannten, wenn auch der jüngere, Liebig, natürlich von der Anschauungsweise mehr ungebunden war, in welcher Berzelius das einzig haltbare Fundament der Chemie sah. Dumas ging seine eigenen Wege, ohne irgendwelche Traditionen zu berücksichtigen. Sein kurzdauerndes Bündnis mit Liebig hatte in dieser Hinsicht keine Bedeutung. Indem aber der Kampf um die Radikale in den Hintergrund trat, erweiterte sich die Kluft zwischen Berzelius und Liebig oder vielmehr zwischen ihren theoretischen Ansichten. Ein jeder litt darunter, und scharfe Kontroversen unterblieben auch nicht. Berzelius suchte den Grund dazu in der verschiedenen Gemütsart und Begabung. „Mein Hauptprinzip ist," sagt er, „Erklärungen zu suchen, die mit dem, was schon über die Verbindungsarten bekannt ist, völlig harmonieren, und wenn es solche nicht gibt, nur das empirische Resultat ohne irgend eine abenteuerliche Theorie darzustellen." Er betrachtete sich selbst — und das mit Recht — als einen ruhigen Empiriker, Liebig dagegen als einen Forscher, der seiner Phantasie und seiner Neigung zum Theoretisieren zu freie Zügel gab und der sich von keinen Schwierigkeiten binden ließ, sondern sich gelegentlich „eine Chemie nach seinem eigenen Sinne schafft". Liebig sah die Sache etwas anders an. „Gestatte mir

noch", schreibt er im Jahre 1839 an seinen alten geehrten Freund[1]), „einige Worte über unsere Meinungsverschiedenheiten in der organischen Chemie zu sagen. Wir streiten eigentlich um Prinzipien, Du für die Aufrechthaltung der bestehenden, ich für die Vervollkommnung, für die weitere Ausbildung derselben. Die Prinzipien, welche Du in der theoretischen, in der philosophischen Chemie aufgestellt hast, sie waren unsere Leiter, unsere Führer viele Jahre lang, das ganze Gebäude ruht auf diesen Grundlagen. Deine starke Hand hat jeden Stein dazu behauen und gelegt, bis zu einer gewissen Höhe war dieses Fundament stark genug, aber nicht zu einer Höhe, die keine Grenzen hat; in demselben Grade, als es sich mehr erhebt, muß seine Grundlage verstärkt, Pfeiler müssen angefügt, eiserne Klammern müssen eingekittet werden. Du willst diese Pfeiler nicht, diese Klammern nicht, weil sie das Aeußere entstellen, weil sie dem Ganzen die Harmonie rauben. Aber die Symmetrie wird sich von selbst wieder herstellen, denn das Fundament ist unvergänglich."

Der Lebenstag Berzelius' näherte sich seinem Schluß. Mit Wehmut und Bitterkeit zugleich betrachtete er die Umgestaltung des Lehrgebäudes, an dessen Erbauen er so tätig teilgenommen hatte. Es wurde ihm nicht gestattet die Umrisse des neuen stolzen Tempels zu sehen, der auf dem alten Grund emporragte. Liebig und Dumas, die einer jüngeren Generation angehörten, wurde dieses Glück zu teil. Je mehr die Zeit vorrückte, desto mehr erblaßte bei ihnen die Erinnerung an die scharfen Fehden, die sie miteinander gekämpft hatten. Beide zogen sich früh von der Arbeit auf dem Gebiet der reinen Chemie zurück. Sie begegneten sich wieder in ihren Forschungen auf dem Gebiete der physiologischen Chemie, wo sie beide unbebauten Boden pflügten, und sie sahen sich nun als Freunde. Als Liebig im Jahre 1851 eine neue deutsche Auflage seiner meisterhaft geschriebenen „Chemischen Briefe" herausgab, widmete er seinem alten Gegner Dumas diese Arbeit und äußert an ihn: „Ein eigentümliches Geschick lenkte in der Wissenschaft, der wir unser Leben gewidmet haben, unsere Kräfte seit länger als einem Vierteljahrhundert einer Richtung zu. Wenn auch die Wege nach dem gemeinschaftlichen Ziele nicht immer die nämlichen waren, in der Nähe des Ziels trafen wir uns stets wieder und reichten uns die Hände."

[1]) Brief vom 5. Sept. 1839. Loc. cit. S. 202.